



TESIS - SK142502

**KAJIAN TEORITIS MEKANISME TRANSPOR  
PROTON PADA MODEL MEMBRAN KOMPOSIT  
KITOSAN / ASAM FOSFOTUNGSTAT UNTUK  
SISTEM *DIRECT METHANOL FUEL CELL* (DMFC)**

LINDA WINDIA SUNDARTI  
NRP. 1413201 029

DOSEN PEMBIMBING  
Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D.  
Dr. I Gusti Made Sanjaya, M.Si.

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN KIMIA FISIK  
JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2017



THESIS - SK142502

**THE THEORETICAL STUDY OF PROTON  
TRANSPORT MECHANISM IN A COMPOSITE  
MEMBRANE OF CHITOSAN/PHOSPHOTUNGSTIC  
ACID FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL  
(DMFC) SYSTEM**

LINDA WINDIA SUNDARTI  
NRP. 1413201 029

SUPERVISOR  
Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D.  
Dr. I Gusti Made Sanjaya, M.Si.

MAGISTER PROGRAM  
EXPERTISE FIELD OF PHYSICAL CHEMISTRY  
DEPARTEMENT OF CHEMISTRY  
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2017

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
**Magister Sains (M.Si)**  
di  
**Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

oleh :  
**Linda Windia Sundarti**  
**NRP. 1413 201 029**

**Tanggal Ujian : Agustus 2016**  
**Tanggal Wisuda : Maret 2017**


Disetujui oleh :

  
1. **Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D.**  
**NIP. 19610816 198903 1 001**

**(Pembimbing)**

  
2. **Prof. Dr. Didik Prastyoko, S.Si., M.Sc.**  
**NIP. 19710616 199703 1 002**

**(Penguji)**

  
3. **Suprpto, S.Si., M.Si., Ph.D.**  
**NIP. 19720919 199802 1 002**

**(Penguji)**

  
4. **Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si.**  
**NIP. 19810128 200812 2 003**

**(Penguji)**

**an. Direktur Program Pascasarjana,**  
**Asisten Direktur Program Pascasarjana**



  
**Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng.**  
**NIP. 19611021 198603 1 001**

## KATA PENGANTAR

Assalamualaikum Wr. Wb.

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya, sehingga tesis yang berjudul **“Kajian Teoritis Mekanisme Transpor Proton pada Model Membran Komposit Kitosan / Asam Fosfat untuk Sistem *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC)”** dapat diselesaikan dengan baik. Keberhasilan penyusunan tesis ini tidak lepas dari keterlibatan berbagai pihak, baik bimbingan, bantuan maupun saran. Oleh karena itu penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D. selaku dosen pembimbing I yang telah memberikan pengarahan, bimbingan dan motivasi selama penulisan tesis ini.
2. Dr. I Gusti Made Sanjaya, M.Si. selaku dosen pembimbing II yang telah memberikan pengarahan, bimbingan dan motivasi selama penulisan tesis ini.
3. Program Beasiswa Pascasarjana Dalam Negeri (BPPDN) Calon Dosen yang diselenggarakan oleh Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi (DIKTI) Th. 2013 yang merupakan sumber pendanaan studi penulis di Magister Kimia ITS.
4. Prof. Mardi Santoso, Ph.D., selaku Kaprodi S2 Kimia ITS.
5. Prof. Dr. Didik Prastyoko, S.Si., M.Sc., selaku Ketua Jurusan Kimia ITS.
6. Dr. Afifah Rosyidah, M.Si., selaku dosen wali selama penulis menjalani studi Magister Kimia ITS.
7. Prof. Dr. Didik Prastyoko, S.Si., M.Sc., Bapak Suprpto, S.Si., M.Si., Ph.D., Dr. Yuly Kusumawati, S.Si., M.Si., dan Nurul Widiastuti, S.Si., M.Si., Ph.D., selaku dosen penguji, atas segala arahan, masukan, saran, dan pengetahuan dalam perbaikan naskah tesis.
8. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Kimia ITS atas bekal ilmu, nasehat, dan motivasi yang telah diberikan selama ini.
9. Ayah (Bapak Sutaji), Ibu (Alm. Ibu Kaseni), nenek (Ibu Tuni), serta om dan tante (Bapak Sukisno, Ibu Maryam dan Bapak Adi Sucipto), serta keluarga besar yang tidak dapat disebutkan seluruhnya.
10. Calon suami tercinta, Annuh Liwan Nahar, S.Ptk., yang telah memberikan motivasi, dukungan material, maupun membantu penulis dalam mempelajari software dalam tesis ini.
11. Rekan-rekan grup riset “Jenderal Prisma” di Laboratorium Kimia Material dan Energi Jurusan Kimia FMIPA-ITS yang tergabung di penelitian pengembangan membran untuk sistem DMFC.
12. Rekan-rekan grup riset Kimia Komputasi di Laboratorium Kimia Komputasi Jurusan Kimia FMIPA-UNESA.
13. Rekan-rekan mahasiswa S2 Kimia ITS 2013 yang berjuang bersama dengan penulis.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa tesis ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut.

Surabaya, Januari 2017

Penulis

**KAJIAN TEORITIS MEKANISME TRANSPOR PROTON  
PADA MODEL MEMBRAN KOMPOSIT KITOSAN / ASAM  
FOSFOTUNGSTAT UNTUK SISTEM *DIRECT METHANOL  
FUEL CELL* (DMFC)**

Nama : Linda Windia Sundarti  
NRP : 1413 201 029  
Pembimbing : Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D.  
Dr. I Gusti Made Sanjaya, M.Si.

**ABSTRAK**

Pemodelan dan pengujian secara komputasi mekanisme transpor proton pada membran komposit kitosan/asam fosfotungstat untuk sistem *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) telah dilakukan untuk melengkapi secara detail kajian teoritis mekanisme transpor proton dan nilai konduktivitas proton yang terjadi. Pendekatan komputasi menggunakan Program CP2K *package* dilakukan dengan metode *hybrid Quantum Mechanical-Molecular Mechanic* (QM/MM) untuk menghitung energi model dan simulasi *Molecular Dynamic* (MD) dengan *density functional theory* (DFT) untuk mengamati dinamika molekular yang terjadi pada mekanisme transpor proton dalam membran. Teknik pengambilan data hasil simulasi MD menggunakan *umbrella sampling* dilakukan untuk memperoleh halangan potensial yang tepat pada proses transpor proton dan persamaan Einstein digunakan untuk menghitung nilai konduktivitas proton dalam membran.

Hasil perhitungan energi menggunakan metode QM/MM menunjukkan usulan model mekanisme transpor proton dalam membran komposit kitosan/asam fosfotungstat rasional terjadi dengan entalpi reaksi  $\Delta H$  sebesar  $-151,942896190 \times 10^3$  kkal/mol. Hasil simulasi MD menunjukkan mekanisme transpor proton dalam model membran komposit kitosan/asam fosfotungstat terjadi melalui tiga tahap yang melibatkan gerak vibrasi ulur simetris, asimetris, tekuk dan rotasi molekul. Tahap pertama terjadi pada transpor proton dari ion hidronium ke molekul air dengan koordinat reaksi atau jarak ikatan O-H dari ion hidronium sebesar 1,318480 Å menghasilkan molekul air dan ion hidronium baru. Tahap kedua terjadi pada transpor proton dari ion hidronium baru ke gugus amina kitosan menghasilkan gugus amina terprotonasi pada kitosan dengan koordinat reaksi O-H dari ion hidronium baru sebesar 1,381687 Å. Tahap ketiga terjadi pada transpor proton dari gugus amina terprotonasi pada kitosan ke ion  $WO_6H_5^-$  pada asam fosfotungstat menghasilkan molekul  $WO_6H_6$  dengan koordinat reaksi N-H dari gugus amina terprotonasi sebesar 1,321110 Å. Nilai konduktivitas proton dalam model membran komposit kitosan/asam fosfotungstat pada suhu 353 K sebesar  $1,659449 \text{ S cm}^{-1}$  dengan halangan potensial transpor proton sebesar 4,44 kkal/mol. Perbandingan rata-rata nilai konduktivitas proton hasil simulasi MD dengan eksperimen laboratorium sebesar  $1,647448875 \text{ S cm}^{-1}$  atau dalam dimensi  $10^0$  sampai  $10^1$ .

**Kata kunci:** Transpor Proton, Konduktivitas Proton, simulasi MD, QMMM, CP2K, *umbrella sampling*, membran komposit, kitosan, asam fosfotungstat, DMFC.

# THE THEORETICAL STUDY OF PROTON TRANSPORT MECHANISM IN A COMPOSITE MEMBRANE OF CHITOSAN/PHOSPHOTUNGSTIC ACID FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL (DMFC) SYSTEM

By : Linda Windia Sundarti  
Student Identify Number : 1413 201 029  
Supervisor : Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D.  
Dr. I Gusti Made Sanjaya, M.Si.

## ABSTRACT

The modeling and testing by computation of proton transport mechanism in the composite membrane of chitosan/ fosfotungstat acid for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) system has been taken to complete detail theoretical study of proton transport mechanism and proton conductivity values that occurred. The computational approach using CP2K program package was done by a hybrid Quantum Mechanical-Molecular Mechanic (QM/MM) method to calculate the models energy and simulation Molecular Dynamics (MD) with density functional theory (DFT) to observe the molecular dynamics that occurring on the mechanism of proton transport in membranes. Data collection techniques of MD simulation results using umbrella sampling was done to get the right potential barrier of the process of proton transport and Einstein equation used to calculate the value of proton conductivity in the membrane.

The results of energy calculations using QM/MM indicates the proposed model of proton transport mechanism in the composite membrane of chitosan/ fosfotungstat acid is rational happened with the reaction enthalpy  $\Delta H = -151.942896190 \times 10^3$  kcal/mol. The results of MD simulation shows the mechanism of proton transport in a model composite membrane of chitosan/acid fosfotungstat occurs in three phases involving symmetrical stretching vibration, asymmetrical, bending and rotation motion of the molecule. The first step occurred in proton transport of hydronium ion to water molecules with the coordinate reactions or O-H bond distance of hydronium ion at 1.318480 Å, produce water molecules and new hydronium ion. The second step occurred in proton transport of new hydronium ion to the amine group of chitosan produce protonated amine group of the chitosan with the reaction coordinate O-H of new hydronium ion at 1.381687 Å. The third step occurred in proton transport from the protonated amine groups of the chitosan into the ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  of fosfotungstat acid produce  $\text{WO}_6\text{H}_6$  with the reactions coordinates N-H of the protonated amine groups at 1.321110 Å. The proton conductivity values in a composite membrane model of chitosan/fosfotungstat acid at a temperature of 353 K is  $1.659449 \text{ S cm}^{-1}$  with the potential barrier of proton transport was 4.44 kcal / mol. The comparison of proton conductivity value that derived from MD simulations with laboratory experiments is  $1,647448875 \text{ S cm}^{-1}$  or in the dimensions of  $10^0$  to  $10^1$ .

**Keywords** : Proton Transport, Proton Conductivity, MD simulation, QMMM, CP2K, *umbrella sampling*, composite membrane, chitosan, fosfotungstat acid, DMFC.

## DAFTAR ISI

|   |            |
|---|------------|
| <b>LEMBAR PENGESAHAN .....</b>  | <b>i</b>   |
| <b>KATA PENGANTAR.....</b>  | <b>ii</b>  |
| <b>ABSTRAK .....</b>  | <b>iii</b> |
| <b>ABSTRACT .....</b>   | <b>iv</b>  |
| <b>DAFTAR ISI .....</b>   | <b>v</b>   |
| <b>DAFTAR GAMBAR.....</b>   | <b>vii</b> |
| <b>DAFTAR TABEL .....</b>   | <b>x</b>   |
| <b>DAFTAR LAMPIRAN.....</b>   | <b>xi</b>  |
| <b>BAB 1 PENDAHULUAN .....</b>  | <b>1</b>   |
| 1.1 Latar Belakang .....  | 1          |
| 1.2 Permasalahan .....  | 6          |
| 1.3 Batasan Masalah.....  | 6          |
| 1.4 Tujuan .....  | 6          |
| 1.5 Manfaat .....   | 7          |
| <b>BAB 2 KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI.....</b>  | <b>9</b>   |
| 2.1 Konsep Proton Exchange Membrane (PEM) pada Aplikasi Sel<br>Bahan Bakar .....              | 9          |
| 2.2 Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) .....  | 11         |
| 2.3 Transpor Proton dalam PEM .....   | 12         |
| 2.4 Studi Eksperimen dan Teoritis pada Konduktivitas Proton dalam<br>Membran Elektrolit ..... | 16         |
| 2.5 Penelitian Komputasi pada Mekanisme Transpor Proton dalam<br>Membran Elektrolit .....     | 17         |
| 2.6 Metode Simulasi untuk Mengamati Transpor Proton .....                                     | 19         |
| 2.7 Pemodelan Membran Komposit .....  | 20         |
| 2.7.1 Kitosan sebagai Matriks Polimer .....   | 21         |
| 2.7.2 Asam Fosfat sebagai Agen Pengompleks Matriks<br>Polimer .....                           | 24         |
| 2.8 Ab Initio sebagai Teori yang Mendasari Simulasi MD.....                                   | 27         |
| 2.8.1 Perhitungan Energi Ab Initio .....  | 28         |
| 2.8.2 Kualitas Hasil Perhitungan Ab Initio .....  | 29         |
| 2.9 Teori Fungsional Kerapatan (Density Functional Theory, DFT) .....                         | 30         |
| 2.10 Dinamika Molekular (Molecular Dynamics, MD) dan QMMM .....                               | 32         |
| 2.11 Persamaan Fundamental Termodinamika .....  | 35         |
| 2.12 Transformasi pada Temperatur Konstan dan Tekanan Konstan .....                           | 36         |
| 2.13 Perhitungan Perubahan Entalpi dan Hukum Hess.....  | 37         |
| 2.14 Hubungan Hambatan Energi, Energi Bebas Gibbs dan Entalpi ...                             | 39         |
| 2.15 Hubungan Energi aktivasi, Halangan Potensial dan Keadaan<br>Transisi .....               | 42         |
| <b>BAB 3 METODE PENELITIAN.....</b>   | <b>45</b>  |
| 3.1 Perangkat Penelitian .....  | 45         |
| 3.1.1 Perangkat Keras.....  | 45         |
| 3.1.2 Perangkat Lunak.....  | 45         |
| 3.1.2.1 Program CP2K.....   | 45         |
| 3.1.2.2 Avogadro .....  | 50         |



|  |            |
|--|------------|
| 3.1.2.3 Visual Molecular Dynamic (VMD).....                                      | 50         |
| 3.1.2.4 Gnuplot .....  | 50         |
| 3.2. Penentuan Model untuk Perhitungan QM/MM dan Simulasi MD                     | 51         |
| 3.3. Prosedur dan Teknik Pengolahan Data Perhitungan QM/MM .....                 | 55         |
| 3.4. Prosedur dan Teknik Pengolahan Data Simulasi MD.....                        | 57         |
| <b>BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>   | <b>61</b>  |
| 4.1 Penyusunan Komponen Dasar Model .....  | 62         |
| 4.1.1 Model Ion Hidronium dan Molekul Air .....                                  | 62         |
| 4.1.2 Model Fragmen Kitosan .....  | 65         |
| 4.1.3 Model Fragmen Kitosan-Asam Fosfat .....                                    | 66         |
| 4.2 Perhitungan QM/MM .....  | 69         |
| 4.2.1 Model dan Hasil Perhitungan QM/MM dalam Membran CS .....                   | 71         |
| 4.2.2 Model dan Hasil Perhitungan QM/MM dalam Membran CS/PWA .....               | 76         |
| 4.3 Simulasi MD.....   | 81         |
| 4.3.1 Halangan Potensial dan Mekanisme Transpor Proton dalam Air.....            | 84         |
| 4.3.2 Halangan Potensial dan Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS .....    | 93         |
| 4.3.3 Halangan Potensial dan Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS/PWA..... | 101        |
| 4.3.4 Perhitungan Konduktivitas Proton.....                                      | 114        |
| 4.3.5 Perbandingan dengan Hasil Eksperimen .....                                 | 116        |
| <b>BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>  | <b>119</b> |
| 5.1 Kesimpulan.....  | 117        |
| 5.2 Saran .....  | 120        |
| <b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>  | <b>121</b> |
| <b>LAMPIRAN.....</b>   | <b>133</b> |
| <b>BIODATA PENULIS.....</b>  | <b>175</b> |



## DAFTAR GAMBAR

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Gambar 2.1  | Skema Perpindahan Proton Pada Polimer PEM.....  | 11 |
| Gambar 2.2  | Skema kerja DMFC.....   | 12 |
| Gambar 2.3  | Arah Transport Proton Melalui Difusi Larutan Bebas .....  | 13 |
| Gambar 2.4  | Arah Transport Proton Melalui Mekanisme Grotthus.....   | 14 |
| Gambar 2.5  | Skema mekanisme Grotthus transport proton pada membran kompleks polimer CS/P(AA-AMPS) .....   | 15 |
| Gambar 2.6  | Skema mekanisme <i>vehicular</i> transport proton pada membran kompleks polimer CS/P(AA-AMPS) .....   | 15 |
| Gambar 2.7  | Struktur Kimia Polimer Kitosan .....  | 22 |
| Gambar 2.8  | Struktur Kimia Asam Fosfotungstat (a) 2 Dimensi dan (b) 3 Dimensi dalam Dua Sisi Pandangan .....  | 25 |
| Gambar 2.9  | Interaksi membran komposit CS/PWA dalam kotak merah, dimodifikasi dari interaksi Membran CS/PWA-MMT/Silan .....                                     | 26 |
| Gambar 2.10 | Ilustrasi untuk Metode QM/MM dalam Sistem Enzim. Pusat aktif diberi perlakuan pada tingkat QM dan lingkungan diberi perlakuan pada tingkat MM ..... | 34 |
| Gambar 2.11 | Perubahan entalpi keseluruhan reaktan A ke produk B (a) tanpa melalui intermediet dan (b) melalui intermediet .....                                 | 38 |
| Gambar 2.12 | Bagan reaksi umum perubahan reaktan menjadi produk .....  | 39 |
| Gambar 2.13 | Diagram Koordinat Reaksi untuk Reaksi Substitusi Nukleofilik Bimolekular ( $S_N2$ ) antara Bromometana dan Anion Hidroksida...                      | 40 |
| Gambar 2.14 | Permukaan Energi Potensial Satu Dimensi dengan Koordinat Reaksi .....   | 43 |
| Gambar 3.1  | Asumsi Perhitungan QM/MM dan Simulasi MD Dimodifikasi dari Mekanisme Transpor Proton yang diusulkan oleh Jiang dkk.....                             | 52 |
| Gambar 3.2  | Usulan Logika Terjadinya Transpor Proton Dimodifikasi dari Jiang dkk. ....  | 59 |
| Gambar 4.1  | Sruktur standar 3 dimensi jenis Corey-Pauling-Koltun (CPK) model .....  | 63 |
| Gambar 4.2  | Sruktur standar 3 dimensi jenis CPK model dimer air dari Program Avogadro .....   | 64 |
| Gambar 4.3  | Sruktur fragmen CS.....   | 65 |
| Gambar 4.4  | Sruktur fragmen PWA.....  | 66 |
| Gambar 4.5  | Sketsa Fragmentasi CS/PWA berdasarkan interaksi membran CS/PWA-MMT/Silan .....  | 68 |
| Gambar 4.6  | Sruktur fragmen membran CS/PWA.....   | 69 |
| Gambar 4.7  | Sketsa dua dimensi model mekanisme transpor proton dalam membran CS untuk perhitungan QM/MM .....   | 71 |
| Gambar 4.8  | Model tiga dimensi mekanisme transpor proton dalam membran CS setelah perlakuan optimasi geometri .....   | 72 |
| Gambar 4.9  | Grafik Permukaan Energi Total QM/MM Satu Dimensi pada Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS .....  | 75 |
| Gambar 4.10 | Sketsa dua dimensi model mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA untuk perhitungan QM/MM .....   | 77 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Gambar 4.11 | Model tiga dimensi mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA setelah perlakuan optimasi geometri .....  | 78  |
| Gambar 4.12 | Grafik permukaan energi total QM/MM satu dimensi pada mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA.....  | 80  |
| Gambar 4.13 | Model mekanisme transpor proton dalam air (M1).....  | 81  |
| Gambar 4.14 | Model mekanisme transpor proton dalam membran CS (M2).....   | 82  |
| Gambar 4.15 | Model mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA (M3) .....  | 83  |
| Gambar 4.16 | Energi potensial versus koordinat reaksi. Koordinat reaksi merupakan jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada model M1 .....                                   | 84  |
| Gambar 4.17 | Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium.....   | 85  |
| Gambar 4.18 | Mekanisme transpor proton pertama dalam model M1.....  | 87  |
| Gambar 4.19 | Energi potensial versus koordinat reaksi antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada transpor proton kedua/balik (PT2-M1) .....   | 89  |
| Gambar 4.20 | Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru pada model M1 .....   | 90  |
| Gambar 4.21 | Mekanisme transpor proton kedua pada M1 .....  | 91  |
| Gambar 4.22 | Energi potensial versus koordinat reaksi. Koordinat reaksi merupakan jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada model M2 .....                                   | 93  |
| Gambar 4.23 | Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium. Anak panah menunjukkan posisi di mana transpor proton spontan dari ion hidronium ke air pada model M2 telah terjadi ..... | 95  |
| Gambar 4.24 | Mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2.....   | 97  |
| Gambar 4.25 | Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru pada model M2 .....   | 98  |
| Gambar 4.26 | Mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke gugus amina dari fragmen CS pada model M2.....   | 99  |
| Gambar 4.27 | Energi potensial versus koordinat reaksi. Koordinat reaksi merupakan jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada model M3 .....                                   | 102 |
| Gambar 4.28 | Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada model M3.....   | 104 |
| Gambar 4.29 | Mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M3.....   | 105 |
| Gambar 4.30 | Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru pada model M3 .....   | 106 |
| Gambar 4.31 | Mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke gugus amina CS fragmen CS/PWA pada model M3.....   | 108 |
| Gambar 4.32 | Jejak antara atom nitrogen dan hidrogen dari gugus amina CS terprotonasi dari fragmen CS/PWA baru pada model M3 .....  | 110 |
| Gambar 4.33 | Mekanisme transpor proton dari gugus amina CS terprotonasi ke ion $WO_6H_5^-$ PWA pada model M3 .....  | 111 |

|             |  |            |
|-------------|--|------------|
| Gambar 4.34 | Model dua dan tiga dimensi untuk perhitungan konduktivitas proton pada model M3..... | <b>114</b> |
| Gambar A.1  | Bagan konsep perhitungan QM/MM dan simulasi MD .....                                 | <b>131</b> |
| Gambar B.1  | Skema kerja membangun geometri model awal.....                                       | <b>133</b> |
| Gambar B.2  | Skema kerja perhitungan QM/MM .....  | <b>133</b> |
| Gambar B.3  | Skema kerja simulasi MD .....  | <b>134</b> |
| Gambar B.4  | Skema kerja visualisasi hasil simulasi MD menggunakan Program VMD.....               | <b>135</b> |
| Gambar B.6  | Skema kerja menggambar grafik menggunakan Program Gnuplot .....                      | <b>136</b> |

## DAFTAR TABEL

|             |  |            |
|-------------|--|------------|
| Tabel 2.1   | Konduktivitas Proton dalam Membran Modifikasi Matriks Polimer dengan <i>Filler</i> Anorganik .....           | <b>23</b>  |
| Tabel 3.1   | Parameter Komputasi untuk Perhitungan QM/MM.....   | <b>55</b>  |
| Tabel 3.2   | Parameter Komputasi untuk Simulasi <i>Ab Initio Molecular Dynamics</i> (AIMD) .....                          | <b>58</b>  |
| Tabel 4.1   | Panjang dan Sudut Ikatan dalam Struktur Fragmen CS Standar Program Avogadro.....                             | <b>66</b>  |
| Tabel 4.2   | Panjang dan Sudut Ikatan dalam Struktur Fragmen PWA Standar Program Avogadro.....                            | <b>67</b>  |
| Tabel 4.3   | Hasil Perhitungan Energi QM/MM pada Model Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS .....                   | <b>74</b>  |
| Tabel 4.4   | Hasil Perhitungan Energi Total QM/MM pada Model Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS .....             | <b>79</b>  |
| Tabel E.1.  | Energi total QM/MM pada model A-G dalam Membran CS .....   | <b>155</b> |
| Tabel E.2.  | Energi total QM/MM pada model A-G dalam Membran CS/PWA.....  | <b>155</b> |
| Tabel E.3.  | Hasil Perhitungan Perpindahan ion H <sup>+</sup> dalam model M1 (Proton Transport pertama, PT1-M1) .....     | <b>157</b> |
| Tabel E.4.  | Hasil Perhitungan Perpindahan ion H <sup>+</sup> dalam model M1 (Proton Transport kedua/balik, PT2-M1) ..... | <b>158</b> |
| Tabel E.5.  | Hasil Perhitungan Perpindahan ion H <sup>+</sup> dalam model M2 (Proton Transport pertama, PT1-M2) .....     | <b>161</b> |
| Tabel E.6.  | Hasil Perhitungan Perpindahan ion H <sup>+</sup> dalam model M2 (Proton Transport kedua, PT2-M2) .....       | <b>162</b> |
| Tabel E.7.  | Hasil Perhitungan Perpindahan ion H <sup>+</sup> dalam model M3 (Proton Transport pertama, PT1-M3) .....     | <b>163</b> |
| Tabel E.8.  | Hasil Perhitungan Perpindahan ion H <sup>+</sup> dalam model M3 (Proton Transport kedua, PT2-M3) .....       | <b>163</b> |
| Tabel E.9.  | Hasil Perhitungan Perpindahan ion H <sup>+</sup> dalam model M3 (Proton Transport ketiga, PT3-M3) .....      | <b>164</b> |
| Tabel E.10. | Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion H <sup>+</sup> ) dalam model M2-conductivity .....                 | <b>166</b> |
| Tabel E.11. | Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion H <sup>+</sup> ) dalam model M3-conductivity .....                 | <b>166</b> |

## DAFTAR LAMPIRAN

|   |            |
|---|------------|
| <b>Lampiran A.</b> Bagan Konsep Perhitungan QM/MM dan Simulasi MD.....            | <b>131</b> |
| <b>Lampiran B.</b> Skema Kerja Penelitian .....                                   | <b>132</b> |
| <b>Lampiran C.</b> Penyusunan <i>File Input</i> Perhitungan QM/MM dan Simulasi MD | <b>136</b> |
| <b>Lampiran D.</b> Hasil Perhitungan QM/MM dan Simulasi MD.....                   | <b>144</b> |
| <b>Lampiran E.</b> Pengolahan Data Hasil Perhitungan QM/MM dan Simulasi MD        | <b>153</b> |

# **BAB 1**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Transpor proton (*proton transport*, PT) dalam lingkungan kompleks adalah menarik karena perannya yang sentral dalam perangkat rekayasa, seperti dalam sel bahan bakar (Voth, 2006). Pada level paling dasar, proses transpor proton dan yang dipengaruhi merupakan topik penting untuk diketahui (Cukierman, 2006). Proses transpor proton umumnya terjadi melalui molekul air yang berpindah melintasi membran sel (Shepherd dan Morrison, 2010). Di sistem sel bahan bakar (*fuel cell*), mekanisme transpor proton menjadi faktor pada kinerja membran.

*Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC) merupakan jenis sel bahan bakar yang menggunakan membran penukar proton (*proton exchange membrane*, PEM) sebagai penghubung antara reaksi di anoda dan katoda. Pada DMFC, anoda secara langsung bertindak sebagai katalis untuk mempercepat reaksi metanol (Ladelta, 2007). Pada anoda reaksi yang terjadi adalah oksidasi metanol menjadi karbon dioksida ( $\text{CO}_2$ ). Transpor proton pada DMFC perlu mendapatkan perhatian khusus dan detail. Proton berpindah dari anoda ke katoda melalui membran polimer elektrolit dan berkombinasi dengan oksigen dan elektron untuk membentuk air.

Kemampuan dilewati proton atau hantaran proton menjadi kriteria penting membran. Kemampuan ini disebut konduktivitas proton. Apabila suatu membran memiliki konduktivitas proton tinggi, maka kemungkinan kehilangan transfer proton dari anoda ke katoda dapat diperkecil dan bahkan dapat dihindari (Mikhailenko dkk., 2005). Membran juga harus mengandung banyak gugus fungsi pengalir proton yang memungkinkan proton berpindah dari satu gugus ke gugus lainnya. Sifat konduktivitas proton dari membran dapat diperoleh dari penggunaan asam sulfat pada tahap *post*-polimerisasi pembentukan matriks membran (Robertson dkk., 2003).

Studi terhadap pengembangan material penyusun membran konduksi proton telah banyak dikembangkan, salah satunya adalah pengembangan membran komposit. Membran komposit tersusun dari material polimer dan material anorganik (Cui dkk., 2007), sebagai contoh asam fosfat-terdoping polibenzimidazol (Xiao dkk., 2005), dan polisulfon/asam heteropoli (Smitha dkk., 2005b). Selain berfungsi sebagai kajian material baru membran konduksi proton, pengembangan membran komposit juga dilakukan agar dapat mengontrol sifat kimia dan fisika membran yang dihasilkan dari kombinasi perbedaan sifat kedua komponen tersebut. Dalam penelitian Smitha dkk. (2004) dilaporkan bahwa membran konduksi proton dapat diperoleh dari pembentukan *polyelectrolyte complexes* (PEC), yakni penggabungan *polyions* bermuatan berlawanan (polikation dengan polianion) karena dapat berinteraksi secara elektrostatik.

Sebagai jenis polikation, kitosan (CS) sangat menarik untuk PEC karena interaksi elektrostatiknya dengan polianion (Yi dkk., 2005). CS mampu mengkonduksi proton sampai batas tertentu (Tohidian dkk., 2013). Oleh karena itu untuk meningkatkan kemampuan CS sebagai membran polielektrolit, berbagai modifikasi kimia dan metode *cross-linking* dengan polianion telah diterapkan saat ini. Keberadaan amina primer dan gugus fungsi hidroksil dalam struktur CS memungkinkan berbagai modifikasi kimia dilakukan, seperti sulfonasi (Jayakumar dkk., 2007), fosforilasi (Jayakumar dkk., 2008), dan kompleksasi (Berger, 2004). Oleh karena itu CS mampu berinteraksi elektrostatik dengan polianion dan garam untuk membentuk PEC (Yi dkk. (2005) dan Gumusoglu dkk.(2011)). Asam dan garam dari heteropolianion merupakan kategori besar senyawa yang berpotensi tinggi untuk aplikasi praktis (Baker dan Glick, 1998). Asam fosfotungstat (PWA) memiliki rumus molekul  $H_3PW_{12}O_{40}$  adalah sejenis heteropolianion yang memiliki struktur molekul unik diskrit ionik dan memperlihatkan konduktivitas proton yang sangat tinggi (Kozhevnikov, 1998). Dalam penelitian Xu dkk. (2005) dan Honma dkk. (2001) dilaporkan bahwa PWA merupakan konduktor proton anorganik yang berperan penting dalam pengembangan membran konduksi proton karena geometri Keggin yang dimilikinya.



Studi pengembangan membran komposit PEC dari CS dan PWA (CS/PWA) sebagai membran konduksi proton telah dilakukan oleh beberapa peneliti, diantaranya adalah Cui dkk. (2007) yang mengkomposisikan CS dan PWA untuk membentuk PEC guna diaplikasikan pada sistem DMFC. Kemudian dalam laporan Cui dkk. (2009) telah dikembangkan lagi membran konduksi proton dengan cara mengkomposisikan kembali CS dan tiga jenis asam heteropolianion, yakni asam fosfomolibdat (PMA), asam fosfotungstat (PWA) dan asam silikotungstat (SiWA). Kemudian Tohidian dkk. (2013) melakukan pengembangan dari kedua penelitian tersebut dengan membuat kompleks CS dan PWA kemudian menggabungkannya dengan *filler* anorganik montmorillonit dalam berbagai variasi berat.

Dalam laporan Cui dkk. (2007), pada suhu 80 °C membran komposit CS/PWA menghasilkan nilai konduktivitas proton sebesar 0,024 S cm<sup>-1</sup>. Sedangkan dalam hasil penelitian Cui dkk. (2009) dihasilkan nilai konduktivitas proton CS/PWA sebesar 0,0122 S cm<sup>-1</sup> (suhu 25 °C). Pada suhu yang sama (25 °C) nilai konduktivitas proton pada modifikasi kitosan dan asam heteropolianion tersebut lebih rendah daripada nilai konduktivitas proton Nafion<sup>®</sup>117 (0,084 S cm<sup>-1</sup>), namun lebih tinggi daripada nilai konduktivitas proton membran kitosan murni, yakni 0,0035 S cm<sup>-1</sup>. Baru-baru ini, Permana (2015) dan Suharini (2015) juga membuat membran polielektrolit dengan mengkomposisikan polimer CS dengan PWA sesuai dengan prosedur modifikasi yang dilakukan Cui dkk. (2007). Pada suhu 80 °C hasil uji konduktivitas proton pada modifikasi yang dilakukan Suharini (2015) tersebut bernilai 0,00000025 S cm<sup>-1</sup> sedangkan pada suhu 80 °C modifikasi membran yang dilakukan Permana (2015) telah mengalami kerusakan sehingga hanya tercatat nilai konduktivitas proton pada suhu 60 °C yakni sebesar 0,00715 S cm<sup>-1</sup>.

Uraian nilai-nilai konduktivitas proton di atas memiliki perbedaan yang cukup signifikan meskipun matriks polimer dan bahan anorganik yang digunakan sama. Tercatat sampai saat ini tidak ada metode standar yang dipakai untuk menentukan konduktivitas proton, dan nilai konduktivitas proton ( $\sigma$ ) untuk membran yang sama dilaporkan di literatur tidak selalu konsisten karena berbagai kondisi yang diterapkan pada penelitian-penelitian tersebut tidak signifikan sama

(Cui dkk., 2009), namun modifikasi matriks polimer oleh bahan anorganik mempengaruhi konduktivitas proton adalah fakta.

Perbedaan kondisi penelitian dan metode penentuan konduktivitas proton pada modifikasi material membran diperkirakan akan menghasilkan mekanisme proton yang berbeda pula. Dalam penelitian Majid dkk. (2005) dan Du dkk. (2010) dilaporkan bahwa mekanisme terjadinya transpor proton dalam PEM disebabkan oleh gaya Coulomb antara agen pengompleks dan gugus fungsi pada matriks polimer. Sedangkan dalam penelitian Cui dkk. (2009) dilaporkan bahwa komposit asam heteropoli dan CS diperkirakan memiliki dua mekanisme transpor proton yang mungkin, yakni mekanisme *vehicle* dan Grotthus. Terjadinya mekanisme *vehicle* disebabkan oleh kemampuan membran yang dapat menahan banyak air karena adanya rantai hidrofilik dari kitosan, sehingga memungkinkan proton bertranspor melalui mekanisme *vehicle* dalam bentuk ion hidronium (Cui dkk., 2009). Sedangkan terjadinya mekanisme Grotthus dimungkinkan karena adanya interaksi elektrostatik di dalamnya. Dugaan mekanisme transpor proton dalam membran komposit CS/PWA perlu dipastikan lagi.

Untuk menjelaskan pengaruh modifikasi-modifikasi material penyusun membran dan memastikan mekanisme transpor proton, eksperimen elektrofisiologi hanya memberikan gambaran kualitatif sifat konduksi *proton channel* dengan pengukuran tegangan, tetapi metode ini sulit untuk mendapatkan gambaran tentang apa yang terjadi pada skala molekuler. Transpor proton dalam membran kurang dipahami prosesnya karena proses dinamikanya yang kompleks serta terjadi pada skala *subnanometer* dan *subnanosecond* sehingga tidak mudah diamati pada percobaan (Devanathan dkk., 2013). Detail proses tersebut dalam eksperimen tidak teramati. **Diperlukan penjelasan teoritis** mekanisme transpor proton yang berdampak pada nilai konduktivitas proton dari modifikasi tersebut. Penjelasan teoritis dapat dilakukan dengan cara pemodelan terhadap molekul penyusun membran dan mensimulasi kondisi-kondisi tertentu yang sesuai dengan lingkungan kimiawinya.

Proses simulasi komputer telah memberikan sumbangan terhadap banyak persoalan-persoalan yang sifatnya atomistik dalam kimia. Menurut Hutter (Hutter dkk, 2013), hasil-hasil simulasi komputasi dapat menghasilkan kajian yang dapat

dipakai untuk menafsirkan hasil-hasil pengukuran dari eksperimen, memprediksi sifat material, dan atau mendesain senyawa-senyawa baru. Untuk mendapatkan hasil-hasil simulasi yang baik, langkah awal yang tepat adalah mengetahui struktur molekul yang sesuai dan mengetahui garis besar proses dinamik pada skala atomik untuk sistem yang dipelajari.

Pemodelan secara teoritis terhadap sistem kimia tertentu berperan melengkapi hasil penelitian eksperimen. Untuk sistem material dalam membran DMFC, pemodelan terhadap proton ( $H^+$ ) dengan hasil yang lebih sesuai dengan hasil eksperimen mengharuskan penggunaan model komputasi mekanika kuantum (*Quantum Mechanics*, QM) karena atom hidrogen, H, sumber *quantum hole* yang bersama dengan *zero-point energy* mempengaruhi *reaction landscape* (Shepherd dan Morrison, 2010). Pada sisi lain, pemodelan dan simulasi dengan mekanika klasik (*molecular mechanics*, MM) hanya menekankan geometri molekul. Namun apabila kedua model komputasi itu dimaksudkan untuk mengetahui partikel yang bergerak, seperti halnya pada mekanisme transpor proton, maka dinamika dari partikel tersebut dapat disimulasi lebih lanjut menggunakan *molecular dynamic* (MD).

Metode-metode simulasi dan komputasi molekular telah mengalami perkembangan yang eksponensial dalam sumber daya komputer. Metode-metode ini didukung dengan peningkatan jumlah paket simulasi yang menawarkan berbagai deskripsi permukaan energi potensial yang sangat diperlukan dalam menjelaskan transpor proton DMFC. Metode-metode tersebut diantaranya adalah mekanika kuantum (QM), mekanika molekular (MM) dan *hybrid* gabungan antara QM dan MM (Ghysels dkk., 2010). Berkaitan dengan konteks ini, software CP2K *package* Ab Initio Molecular Dynamic merupakan program simulasi molekul dan atomistik yang memiliki fitur lengkap. Menurut penjelasan pembuatnya, CP2K bertujuan untuk menggabungkan efisiensi algoritma yang tinggi dengan skalabilitas paralel yang baik (<http://cp2k.org>). CP2K memanfaatkan kontribusi dan dukungan dari komunitas dalam model pengembangan *open source*.

Tesis dari penelitian ini adalah hasil-hasil simulasi dan komputasi secara *ab initio* menggunakan CP2K dapat menjelaskan fakta empiris mekanisme transpor

proton dan nilai konduktivitas proton dari sistem DMFC yang telah dilaporkan oleh Cui dkk., (2007) dan Suharini (2015). Hasil penelitian eksperimen yang digunakan adalah nilai konduktivitas proton pada suhu 80 °C.

## **1.2 Permasalahan**

Nilai konduktivitas proton dari membran hasil modifikasi yang dilaporkan oleh Cui dkk. (2007) dan Suharini (2015) telah dijelaskan pada level makroskopik, yakni penjelasan berdasar reaksi-reaksi kimia pada skala laboratorium. Namun, penjelasan mekanisme dan konduktivitas proton dalam membran tersebut belum memiliki penjelasan teoritis pada level molekular. Jadi, permasalahan penelitian ini adalah bagaimana penjelasan teoritis mekanisme transpor proton dan berapa nilai konduktivitas proton dalam model membran komposit kitosan-asam fosfotungstat untuk sistem DMFC pada skala molekular.

## **1.3 Batasan Masalah**

Batasan masalah pada penelitian ini adalah mekanisme transpor proton diamati dari interaksi antar molekul penyusun utama membran komposit dalam sistem DMFC yang diwakili oleh fragmen-fragmennya. Fragmen disusun dari interaksi elektrostatis antara molekul monomer CS dan PWA dengan tingkat hidrasi tertentu. Penelitian ini tanpa melibatkan molekul pelarut membran dalam penyusunannya di penelitian eksperimen atau murni reaksi dari senyawa penyusun membran. Data eksperimen yang digunakan adalah seperti yang dilaporkan oleh Cui dkk. (2007) dan Suharini (2015).

## **1.4 Tujuan**

Penelitian ini bertujuan menjelaskan mekanisme transpor proton dan menentukan nilai konduktivitas proton secara teoritis pada model membran komposit CS/PWA dalam sistem DMFC menggunakan pendekatan komputasi. Data eksperimen yang digunakan sebagai pembandingan adalah data yang dilaporkan oleh Cui dkk. (2007) dan Suharini (2015).

### **1.5 Manfaat**

Hasil penelitian ini dapat dijadikan sebagai rujukan teoritis pada skala molekular mekanisme transpor proton dan nilai konduktivitas proton pada membran komposit kitosan/asam fosfotungstat untuk sistem DMFC.

*Halaman ini sengaja dikosongkan*

## **BAB 2**

### **KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI**

#### **2.1 Konsep *Proton Exchange Membrane* (PEM) pada Aplikasi Sel Bahan Bakar**

Sel bahan bakar merupakan perangkat elektrokimia yang mengkonversi energi kimia yang tersimpan dalam bahan bakar menjadi energi listrik (Ma dan sahai, 2013). Pada susunan perangkat sel bahan bakar, anoda dan katoda dipisahkan oleh suatu membran lapisan tipis yang bersifat semipermeabel atau permeabel sebagai konduktor proton (Mulder, 1996). Pada sel bahan bakar, khususnya *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC), PEM atau membran penukar proton merupakan membran tipis atau penghalang bermuatan negatif yang bersifat permeabel terhadap kation atau proton. Anion tidak dapat melewati membran ini, dikarenakan adanya gaya *coulombic* dalam membran.

Proton internal dapat bertukar tempat dengan proton lainnya yang berada di luar fasa kontak dengan membran. PEM yang mengalami kontak dengan spesies ionik secara elektrostatis menarik ion positif dan menolak ion negatif. Muatan negatif yang ada pada membran mengabsorpsi ion positif (proton) tetapi menolak ion negatif (anion) yang dikenal dengan eksklusi Donnan. Hal ini disebabkan oleh kesetimbangan termodinamik (kesetimbangan Donnan) antara ion yang berada di larutan elektrolit dengan ion pada membran (Rautenbach, 1989).

Proton ditarik kembali ke dalam larutan oleh anion yang ada di dalam larutan agar kenetrealan muatan tetap terjaga. Hasilnya, terjadi akumulasi proton di sekitar area membran-permukaan larutan, sehingga meningkatkan potensial listrik proton tersebut yang dikenal dengan potensial Donnan. Pada PEM potensial Donnan secara efektif menarik proton ke dalam membran sementara anion ke dalam larutan.

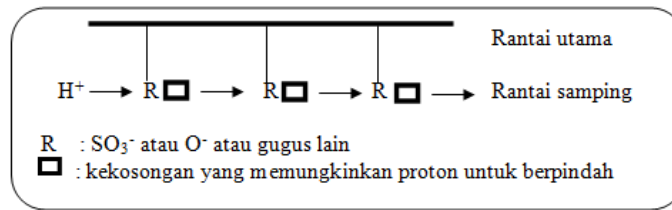
Konsep serupa di atas diaplikasikan oleh Grubb pada tahun 1959, yang mengusulkan penggunaan PEM sebagai polimer elektrolit padat di dalam sel elektrokimia (Lee dkk., 2005). Fungsi PEM sebagai pemisah antara katoda dan



anoda. Kriteria PEM yang digunakan dalam sel bahan bakar harus memiliki karakteristik berikut (Kerres dkk., 2002): (1) memiliki konduktivitas proton yang tinggi, (2) sebagai pemisah antara bahan bakar (hidrogen atau metanol) dan oksigen, (3) tingkat permeabilitas bahan bakarnya (metanol untuk DMFC) rendah, (4) kekuatan mekanik yang tinggi dan stabil pada suhu kerja, (5) memiliki tingkat elektro-osmotik terhadap aliran air rendah, dan (6) memiliki resistensi tinggi terhadap oksidasi, reduksi dan hidrolisis.

Kriteria konduktivitas proton yang tinggi pada PEM sangat penting untuk menghindari kehilangan transfer proton dari anoda ke katoda (Mikhailenko dkk., 2005). PEM harus mengandung banyak gugus fungsi pengalir proton yang memungkinkan proton untuk berpindah dari satu gugus ke gugus lainnya. Konduktivitas proton dari kebanyakan polielektrolit pada PEM didapatkan dari asam sulfat dengan post-polimerisasi sulfonasi dengan asam sulfur atau sintesis monomer sulfat (Robertson dkk., 2003). Membran elektrolit adalah material penukar ion yang pada umumnya terdiri dari polimer di mana gugus asam sulfat diperoleh melalui proses sulfonasi. Oleh karena itu membran jenis ini dikenal sebagai *polymer electrolyte membrane* atau membran polimer elektrolit. Pada membran ini, molekul asam diperoleh dari polimer yang tidak dapat keluar, sementara proton dari gugus asam dapat bebas berpindah melalui membran. Kelompok sulfat yang diikat dapat menahan air yang relatif tinggi karena meningkatnya kapasitas *antifouling* dan menguntungkan membran hidrodinamik, yang juga merupakan mekanisme penting pada konduksi proton.

Dalam aplikasi sel bahan bakar, membran polielektrolit berperan mengatur difusi cairan dan menentukan besarnya konduktivitas proton melalui jumlah proton yang bergerak melewati membran dari anoda menuju katoda. Jika proton yang bergerak melewati membran jumlahnya sedikit, maka kinerja dari sel bahan bakar menurun. Gambar 2.1 memperlihatkan skema perpindahan proton dalam struktur polimer PEM.



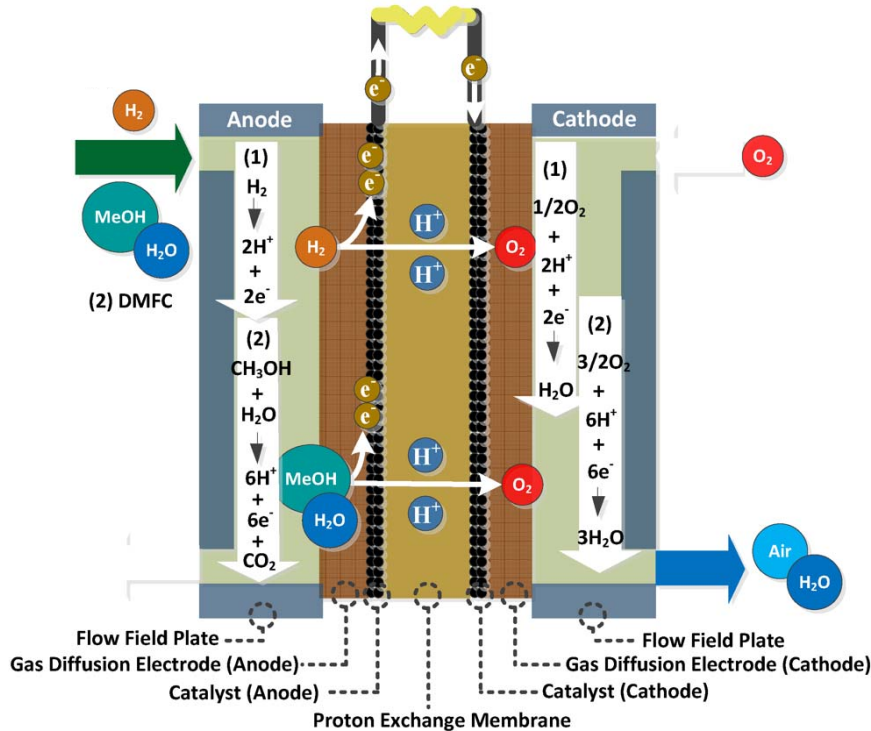
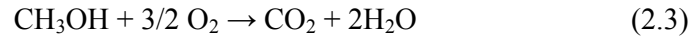
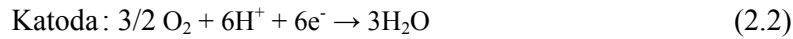
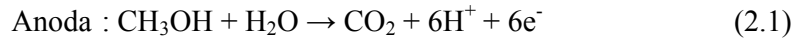
Gambar 2.1 Skema Perpindahan Proton pada Polimer PEM (Liwei dkk., 2012)

Berdasarkan bahan bakar dan larutan elektrolit yang digunakan, PEM dibagi menjadi beberapa jenis (Mond dan Langer dkk., 2011), yakni: *Direct Metanol Fuel Cell* (DMFC), *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC), *High Temperature PEMFC* (HT-PEMFC), *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC), *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC), *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC), dan *Alkaline Fuel Cell* (AFC).

## 2.2 Direct Metanol Fuel Cell (DMFC)

DMFC merupakan jenis sel bahan bakar yang menggunakan PEM sebagai penghubung antara reaksi di katoda dan anoda. Berbeda dengan sel bahan bakar hidrogen cair, asam fosfat, maupun larutan alkalin, sel bahan bakar ini langsung memanfaatkan metanol untuk menghasilkan energi tanpa mengubah terlebih dahulu menjadi bentuk lain. Pada DMFC katoda secara langsung bertindak sebagai katalis untuk mempercepat terjadinya reaksi perubahan metanol di anoda (Ladelta, 2007). Gambar 2.2, menunjukkan bahwa metanol diumpankan pada anoda sesuai reaksi (2.1) dan reaksi berlangsung dari oksidasi metanol menjadi karbon dioksida ( $CO_2$ ), proton dan elektron sesuai dengan yang ditunjukkan pada reaksi (2.3). Elektron yang terbentuk berpindah keluar di mana energi listriknya dapat dimanfaatkan. Proton berpindah dari anoda ke katoda melalui membran polimer elektrolit dan bereaksi dengan oksigen dan elektron untuk membentuk air.

Beda potensial dihasilkan oleh tumpukan elektron di anoda. Akibat adanya beda potensial ini elektron dari reaksi konversi tersebut dipaksa mengalir melewati sirkuit luar dan menghasilkan energi. Pada saat mencapai sisi katoda reaksi disempurnakan dengan pembentukan molekul air. Berikut merupakan reaksi yang terjadi pada sistem DMFC (Arico dkk., 2009):



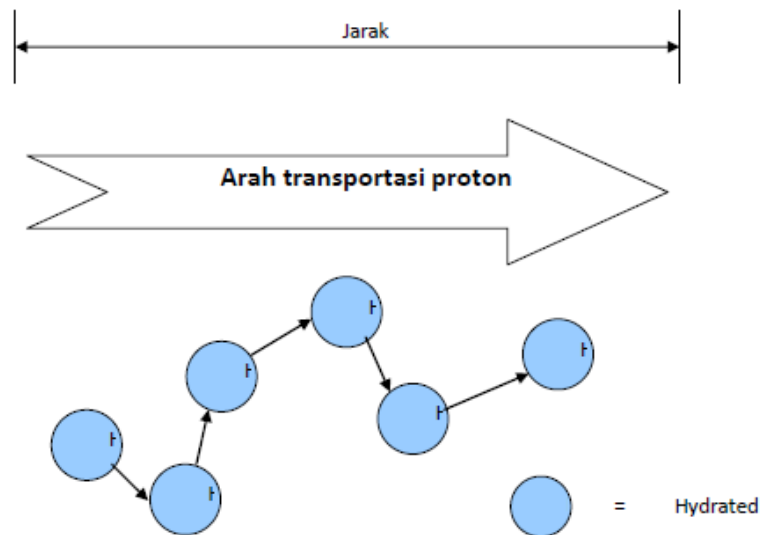
Gambar 2.2 Skema Kerja DMFC (Ye dkk., 2012)

### 2.3 Transpor Proton dalam PEM

Dalam memahami transpor proton secara detail, diperlukan pemahaman terlebih dahulu tentang absorpsi air melalui membran, karena konduktivitas proton dari material polimer sangat tergantung pada kondisi air. Proses transpor proton dalam air terjadi dalam dua proses yang berbeda. Pertama, proses difusi larutan bebas atau sering disebut mekanisme transportasi seperti tampak pada Gambar 2.3, di mana proton dan air yang terhidrasi melakukan difusi melalui fasa cair. Mekanisme ini melibatkan air bebas di mana proton berpindah melalui jalan yang berhubungan. Mekanisme ini dikenal dengan “mekanisme *vehicular*”.

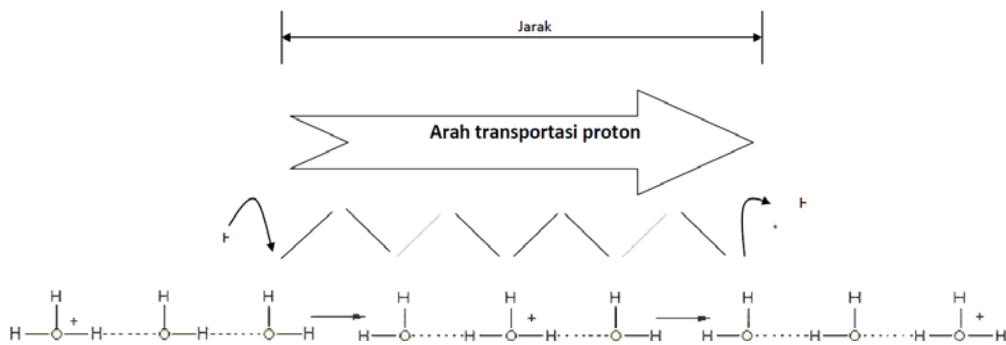
Proses yang kedua adalah loncatan proton (*proton hopping*) di mana proton berpindah dengan urutan langkah yang melibatkan pembentukan/formasi

dan pemutusan ikatan hidrogen pada molekul air (Luduena dkk., 2010). Proses ini dikenal dengan mekanisme Grotthuss pada Gambar 2.4. Loncatan proton dari  $\text{H}_3\text{O}^+$  ke molekul  $\text{H}_2\text{O}$  yang berdekatan menyebabkan terlepasnya salah satu proton yang digunakan untuk membentuk ikatan hidrogen dengan proton yang berdekatan. Maka, proton meloncat dari satu molekul air ke molekul yang lainnya. Langkah loncatan proton ini mengakibatkan perpindahan proton melalui molekul air menjadi sangat efektif. Difusi proton melalui membran terhidrasi dapat melibatkan air bebas dan air terikat sekaligus. Bagaimana pun, difusi melalui air bebas berjalan lebih lambat dibandingkan melalui air terikat. Di sisi lain, loncatan proton pada mekanisme Grotthuss dapat berlangsung pada air bebas dan air terikat juga.



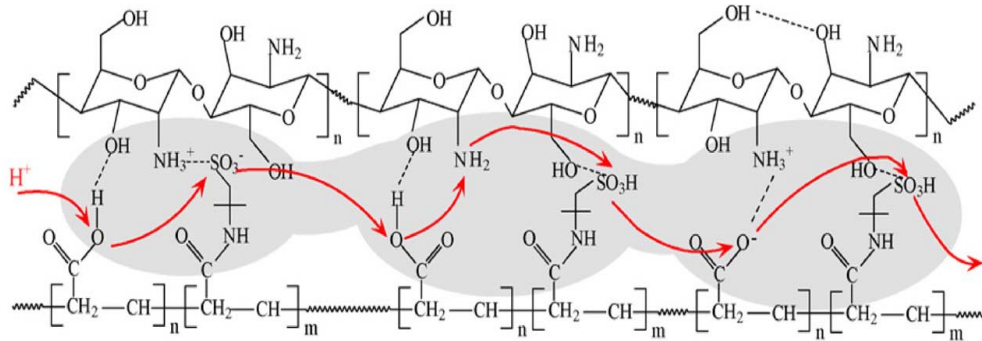
Gambar 2.3 Arah Transpor Proton Melalui Difusi Larutan Bebas (Dhuhita dkk., 2010)

Secara keseluruhan, perpindahan air dan proton meningkat seiring dengan meningkatnya kandungan air (Devanathan dkk, 2013). Meningkatnya pergerakan proton menyebabkan meningkatnya konduktivitas, ini merupakan hal yang penting dalam operasi DMFC dimana tingginya perpindahan elektro osmotik pada air dalam membran memperbesar perpindahan metanol. Hal ini memotivasi kita untuk lebih mengerti mengenai pengikatan air pada membran sel bahan bakar.

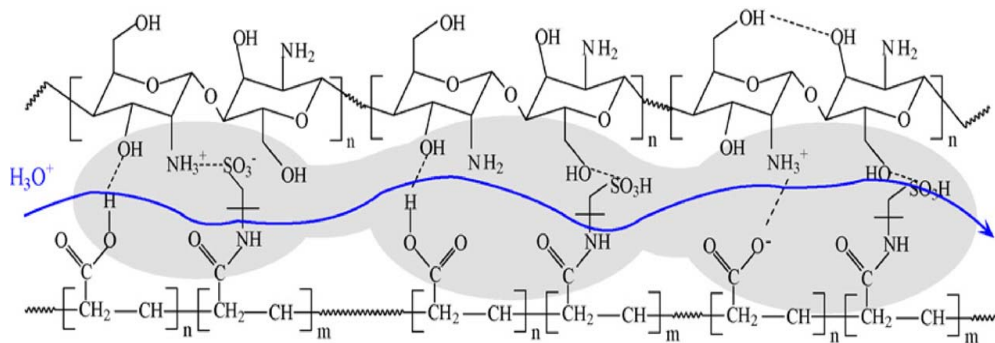


Gambar 2.4 Arah Transpor Proton Melalui Mekanisme Grotthuss Modifikasi dari Dhuhita dkk. (2010) dan Cukierman (2006)

Kedua mekanisme transpor proton di atas juga berlaku dalam polimer elektrolit membran, hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Deluca dkk. (2006) dan Luduena dkk. (2010) yang menjelaskan bahwa transpor proton dalam matriks polimer secara umum dijelaskan dari salah satu dua pokok mekanisme "*proton hopping*" atau "mekanisme Grotthuss" dan "mekanisme difusi" yang menggunakan air sebagai media berpindahnya atau "mekanisme *vehicle*". Pada rantai polimer, proton bergerak "melompat" melalui gugus fungsi ataupun atom yang bermuatan negatif. Pada mekanisme Grotthuss, *hopping* proton yang bergerak melewati membran seolah-olah ditarik oleh gugus fungsi ataupun atom yang bermuatan negatif, sehingga banyaknya gugus fungsi yang terdapat pada rantai polimer sangat menentukan banyaknya proton yang dapat dilewatkan melalui membran. Mekanisme Grotthuss menyebabkan pembengkakan pada *cluster* ion karena adanya air dan membentuk mekanisme perkolasi untuk mentransfer proton (Deluca dkk., 2006). Pada Gambar 2.5 dan Gambar 2.6, Jiang dkk. (2008) menjelaskan terjadinya mekanisme Grotthuss dan *vehichle* pada membran kompleks polimer berbasis dasar matriks kitosan (CS) dengan polielektrolit anionik berupa acrylic acid-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (P(AA-AMPS)) sebagai pemebentuk kompleks polimer. Menurut Jiang dkk. (2008) mekanisme transpor proton yang dominan terjadi pada membran tersebut adalah mekanisme Grotthuss. (P(AA-AMPS)) memiliki kerapatan gugus karboksil dan sulfonat yang tinggi, sebagai komponen konduksi proton.



Gambar 2.5. Skema Mekanisme Grotthuss Transpor Proton pada Membran Kompleks Polimer CS/P(AA-AMPS) (Jiang dkk., 2008).



Gambar 2.6. Skema Mekanisme *Vehicular* Transpor Proton pada Membran Kompleks Polimer CS/P(AA-AMPS) (Jiang dkk., 2008).

Mekanisme kedua menggambarkan terjadinya transfer proton adalah mekanisme *vehicular*. Pada mekanisme ini, proton bergerak melewati membran dalam kondisi terhidrasi. Proton terhidrasi ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) berdifusi melalui media berair dalam menanggapi perbedaan elektrokimia. Air yang terhubung dengan proton ( $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x$ ) hasil dari hambatan elektroosmosis mentransfer satu atau lebih molekul air melalui membran. Fungsi utama dari pembentukan mekanisme *vehicular* adalah adanya volume bebas dalam rantai polimer untuk proton terhidrasi melalui membran (Deluca dkk, 2006). Gambar 2.6 menggambarkan secara sederhana mekanisme *vehicular* yang terjadi dalam membran elektrolit berbahan dasar CS.

## 2.4 Studi Eksperimen dan Teoritis pada Konduktivitas Proton dalam Membran Elektrolit

Konduktivitas proton ( $\sigma$ ) merupakan salah satu sifat yang paling penting untuk konduksi proton membran yang digunakan dalam sel bahan bakar (Cui dkk., 2009). Konduktivitas proton pada membran elektrolit polimer merupakan ukuran kemampuan membran dalam menghantarkan proton. Pada eksperimen di laboratorium, pengukuran konduktivitas proton dilakukan menggunakan beberapa metode, seperti *four-point alternating current impedance spectroscopy* (Ren dkk., 2013), *AC impedance* dengan pengukuran dua sel elektroda (Li dkk., 2007), metode *dua-probe* (Vona dkk., 2008), atau dengan *electrochemical impedance spectroscopy* (Rahmatulloh, 2013). Dari beberapa metode pengukuran tersebut, didapat nilai R untuk menentukan konduktivitas proton yang ditentukan dengan persamaan (2.4) :

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (2.4)$$

dengan  $\sigma$  adalah konduktivitas proton ( $\text{S cm}^{-1}$ ), L (cm) dan A ( $\text{cm}^2$ ) masing-masing adalah ketebalan dan luas area membran yang diuji, dan R adalah hambatan membran pada keadaan khusus.

Pada penelitian secara teoritis menggunakan pendekatan komputasi, besarnya konduktivitas proton dalam membran ditentukan dari jumlah proton yang bergerak melewati membran dari anoda menuju katoda. Jika proton yang bergerak melewati membran jumlahnya sedikit, maka konduktivitas proton membran rendah dan sebaliknya. Konduktivitas proton pada suatu membran berhubungan dengan hambatan energi (*barrier energy*) dalam membran (Devanathan dkk., 2013). Apabila hambatan energi rendah maka proton dapat berpindah melewati membran dengan mudah menuju katoda sehingga konduktivitas proton dalam membran meningkat atau tinggi, dan sebaliknya. Selain hambatan energi, potensial energi masing-masing molekul penyusun membran juga berpengaruh pada transpor proton dan konduktivitas proton membran. Apabila terjadi perbedaan potensial energi tidak terlalu yang tinggi pada membran dan lingkungan sistem, maka lompatan proton dapat terjadi dengan mudah.



## 2.5 Penelitian Komputasi pada Mekanisme Transpor Proton dalam Membran Elektrolit

Perhitungan *Ab initio* digunakan sebagai perhitungan untuk penelitian tentang transpor proton karena elektron-elektron yang ada bersifat eksplisit yaitu membutuhkan waktu pengamatan yang cukup pendek. Untuk mendapatkan hasil yang lebih akurat dapat diamati melalui ikatan pada gugus fungsi yang digunakan. Salah satu metode yang digunakan adalah *self-consistent multistate empirical valence bonds* (SCI-MS-EVB). Metode tersebut sangat krusial dalam mempelajari sistem yang bersifat asam contohnya pada membrane *perfluorosulfonate acid* (PFSA) (Tse dkk., 2013). Transpor proton dalam membran penukar proton dapat ditingkatkan dengan cara memperbaiki kekutan mekanik dan konduktivitasnya.

Membran ideal untuk mempelajari transporasi proton di bawah tingkat hidrasi ( $\lambda$ ) yang berbeda, biasanya dinyatakan dalam satuan molekul  $\text{H}_2\text{O}$  tiap kelompok  $\text{SO}_3^-$ , dikenal dengan Nafion yang dikembangkan oleh DuPont Inc. Nafion merupakan polimer acak yang memiliki *backbone poly tetrafluoroethylene* hidrofobik dengan rantai samping diakhiri oleh liontin asam perfluorosulfonik. Panjang *backbone*, sisi panjang rantai dan suasana kimia dapat divariasi untuk memodifikasi sifat transporasi.

Nafion telah dipelajari secara ekstensif selama hampir setengah abad, baik melalui eksperimental (Mauritz dan Moore, 2004) dan *modeling* data Devanathan dkk. (2008), Elliot dan Paddison (2007) dan Kreuer dkk. (2004) tersedia untuk validasi. Nafion melakukan perannya dengan baik sebagai PEM sel bahan bakar pada suhu di bawah  $85^\circ\text{C}$ , meskipun ada kekhawatiran tentang biaya, tarikan elektro-osmotik molekul air dengan proton, dan bahan bakar (metanol) melewati membran (*crossover*). Nafion masih menjadi membrane pilihan dibanding membrane lainnya.

Meskipun studi ekstensif terhadap rincian tingkat molekular, morfologi membran, lompatan proton (*proton hopping*), dan transporasi molekul kecil kurang dipahami, karena proses dinamika pada skala *subnanometer* dan *subnanosecond* tidak mudah diamati pada percobaan. Misalnya, terdapat beberapa model yang berbeda dari morfologi Nafion terhidrasi tanpa bukti yang mendukung representasi tertentu (Mauritz dan Moore (2004), Hsu dan Gierke

(1982), Schmidt dan Chen (2008). Simulasi komputer mulai dari tingkat molekuler dengan perhitungan *ab initio* dan memperluas skala nanometer dengan metode *mesoscale* dan model kontinum dapat melengkapi pemahaman eksperimental dengan mengisi kesenjangan pengetahuan.

Beberapa paradigma pemodelan diperlukan, karena proses seperti *proton hopping*, *water clustering*, dan fluktuasi polimer terjadi pada skala panjang dan waktu yang berbeda, dan belum dimilikinya skema tunggal yang dapat menjembatani skala yang berbeda. Komputasi pada Nafion diwakili dengan perhitungan kimia kuantum, studi empiris menggunakan model ikatan valensi, simulasi *ab initio molecular dynamics* (AIMD), *quantum hopping* MD25 dan simulasi klasik MD, dan pemodelan penelitian *mesoscale*.

Penelitian sebelumnya menggunakan perhitungan teori fungsional kerapatan (density functional theory, DFT) menunjukkan transporasi proton dari gugus asam dalam Nafion ke H<sub>2</sub>O membutuhkan nilai  $\lambda$  tiga atau lebih tinggi (Paddison, 2001). Simulasi klasik MD yang dilakukan Devanathan dkk. (2010) menunjukkan bahwa cluster molekul H<sub>2</sub>O terisolasi sekitar gugus SO<sub>3</sub><sup>-</sup> untuk  $\lambda < 5$  dan kluster ini mulai menghubungkan dan membentuk dari jaringan perkolasi dengan  $\lambda$  meningkat di atas 5. Keterbatasan deskripsi klasik proton H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> telah digambarkan oleh Petersen dkk. (2005) melalui simulasi empiris multistate ikatan valensi pada Nafion untuk dua nilai  $\lambda$ . (Petersen dan Voth, 2006) kemudian menggolongkan transporasi proton menjadi *proton hopping* dan komponen *vehicular transpor* yang serupa jaraknya tetapi tidak saling berhubungan sehingga keseluruhan difusi proton makhluk lebih kecil dari komponen individu.

Pada simulasi solvasi dan transporasi proton terbaru (Feng dkk., 2012) dalam Nafion menggunakan metode empiris ikatan valensi *multistate self-consistent* berulang telah mengungkapkan pengaruh gugus sulfonat pada struktur hidrasi proton. *Proton hopping* dan *vehicular transpor* tidak saling berhubungan. Koefisien difusi proton keseluruhan memiliki kecocokan yang tinggi dengan observasi eksperimen (Zawodzinski dkk., 1995) untuk nilai  $\lambda$  6, 10 dan 15, walaupun koefisien difusi *vehicular* lebih tinggi daripada koefisien difusi proton dalam eksperimen dengan faktor 3.

Salah satu masalah yang paling mendasar dalam transporasi proton adalah dinamika kompleks proton karena mengambil keuntungan dari molekul air sekitar untuk melompat di seluruh cluster hidrogen terikat daripada hanya mengikuti difusi *vehicular* dari molekul air yang terpasang pada suatu saat tertentu. Untuk lingkungan molekuler yang kompleks, seperti yang ditemui di PEMs, metode teoritis yang bertujuan untuk menggambarkan transporasi proton akurat pada kebutuhan tingkat molekuler untuk menangkap distorsi dinamis ini.

## 2.6 Metode Simulasi untuk Mengamati Transpor Proton

Kemampuan mengamati transpor proton dimiliki oleh metode *ab initio molecular dynamic* (AIMD). Pemilihan metode simulasi jenis ini didukung oleh beberapa studi terbaru dalam Paddison dkk., 2001; Choe dkk., 2009; Habenicht dkk., 2010; Ilhan dan Spohr, 2011a, 2011b telah melakukan simulasi AIMD proton dalam Nafion terhidrasi untuk memahami mekanisme dinamika proton.

Choe dkk. (2009) menggunakan simulasi AIMD pada transporasi proton dalam sistem Nafion sederhana yang mengandung dua monomer sekitar 20 ps. Dua nilai  $\lambda$ , 1.25 dan 12.75 telah diamati. Para peneliti ini menemukan hambatan transisi dari sepasang ion kontak (*contact ion pair*, CIP) dengan gugus sulfonat ke sepasang ion pelarut-terpisah cukup tinggi untuk nilai  $\lambda$  yang lebih rendah. Namun, perhitungan koefisien difusi proton jauh lebih tinggi daripada hasil eksperimen (Zawodzinski dkk., 1995).

Ilhan dan Spohr (2011) mempelajari simulasi molekul  $\text{H}_2\text{O}$  dalam pori Nafion menggunakan AIMD. Proton ditemukan sebagai pemisah dan pembentuk CIPS di  $\lambda = 3$ . Meningkatkan tingkat hidrasi menjadi 4,5 sehingga meningkatkan pula populasi konfigurasi  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . Namun, salah satu dimensi dari sel simulasi ini sangat kecil (5,4 Å), dan hal ini menyebabkan artefak dari atom S berinteraksi dengan gambar periodiknya sendiri.

Devanathan dkk. (2013) telah melakukan simulasi AIMD *proton hopping* pada tiga tingkat hidrasi yang berbeda, nilai-nilai  $\lambda$  dari 3, 9, dan 15, dalam sel simulasi Nafion besar ( $\sim 20 \times 24 \times 27$  Å) yang sebelumnya diseimbangkan menggunakan simulasi MD klasik. Diperoleh wawasan dasar tingkat molekuler *proton hopping* dalam model PEM. Proton terhidrasi pada gugus sulfonat dalam

bentuk sepasang ion kontak dalam membran hampir kering ( $\lambda = 3$ ). Proton juga dapat berpindah ke grup sulfonat pada tingkat hidrasi rendah. Seiring dengan peningkatan  $\lambda$ , hambatan untuk transfer proton dari pasangan ion kontak pelarut ke pasangan ion terpisah menurun, molekul air membentuk cluster meresap (*percolating cluster*), dan proton mampu melompat melalui jaringan air mengunjungi beberapa grup sulfonat. Dalam lingkungan membran terbatas, cacat protonik ada sebagai kation  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ , dan  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  untuk nilai  $\lambda$  dari 9 dan 15, sesuai dengan pengamatan eksperimental pada proton terbatas pada nanotube. Diperoleh koefisien difusi proton sebesar  $0,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  untuk  $\lambda = 15$  sesuai dengan tren eksperimental dan dominasi berlebihan dari *vehicular proton transpor* di Nafion terhidrasi.

Habenicht dkk. (2010) menggunakan simulasi AIMD untuk memeriksa transfer proton dalam satu karbon nanotube berdinding dengan tertambat gugus  $\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$  untuk nilai  $\lambda$  dari 1 sampai 3 (model membran hampir kering). Pada tingkat hidrasi rendah, proton terpisah ditemukan sebagai ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Simulasi AIMD Car-Parrinello juga dilakukan Park dkk. (2007) dan Kulig dan Agmon (2013) di *E*-isomer, tercatat bahwa mode getaran memiliki peran cukup penting dalam mobilitas proton, sehingga mode tersebut diidentifikasi sebagai "proton transfer mode" (PTM) untuk larutan asam encer.

Simulasi AIMD melibatkan *classical nuclear dynamic* dengan *force* yang diperoleh dari tiap langkah penyelesaian persamaan Schrödinger untuk elektron menggunakan DFT dengan pendekatan campuran *Gaussian* dan *Plane-Wave* (GPW).

## 2.7 Pemodelan Membran Komposit

Pemodelan pada PEM dilakukan agar dapat melihat interaksi yang dapat menjelaskan sifat dari material penyusun membran sel bahan bakar. Kombinasi antara pemodelan dan eksperimen dapat mengurangi biaya dan dapat mempercepat pembuatan sistem yang sesungguhnya. Model PEM dibuat strukturnya terlebih dahulu, kemudian dilakukan optimasi energi. Struktur yang telah melalui tahap optimasi digunakan untuk mengetahui bagaimana perilaku polimer dengan adanya molekul air dan pengaruhnya terhadap hidrasi dan

kemampuan transpor proton polimer tersebut. Kombinasi antara eksperimen dan pemodelan secara potensial dapat menghasilkan *prototype* yang lebih cepat, memperpendek proses pembentukan produk pada berbagai aspek dan dengan tepat mendapat desain yang diinginkan, sehingga didapatkan produk yang dapat bersaing dengan produk komersial.

Pada eksperimen di laboratorium (pendekatan makroskopik) dengan pembentukan membran komposit, yang dibentuk melalui kombinasi antara dua material yakni matriks (bahan pengikat) dan *filler* (bahan pengisi). Matriks dapat berupa bahan polimer, logam, keramik, ataupun nafion itu sendiri, sedangkan *filler* biasanya berupa bahan anorganik ataupun organik yang memiliki gugus yang bersifat hidrofobik atau hidrofilik seperti silika, zeolit, zirkonium fosfat, montmorillonit, *poly(propyleneoxide)*, *polyvinylalcohol*, dan lain-lain.

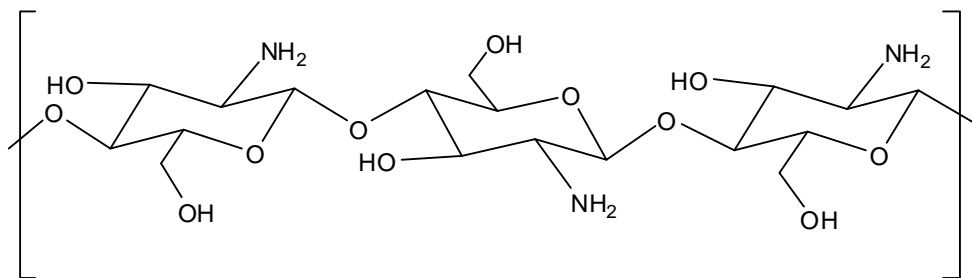
Membran komposit yang sedang dikembangkan saat ini adalah membran komposit polimer organik-anorganik. Polimer organik dan material anorganik banyak digunakan karena kedua material tersebut memiliki sifat-sifat khusus yang bisa saling menguatkan ketika dipadukan, polimer organik memiliki sifat fleksibel, dielektrik tinggi, dan mudah dalam pemrosesannya, sedangkan material anorganik memiliki stabilitas termal tinggi dan bersifat kaku (Zou, 2008 dalam Tripathi dan Shahi, 2011). Wu dkk., (2007) mengklasifikasikan material *hybrid* organik-anorganik menjadi dua tipe yakni : (1) *Hybrid* dengan ikatan yang lemah (van der Waals, ionik atau ikatan hidrogen) antara fase organik dan anorganik (2) *Hybrid* dengan ikatan kovalen kuat atau ikatan ionik-kovalen.

### **2.7.1. Kitosan sebagai Matriks Polimer**

Kitosan (*Chitosan*, CS) adalah (poli [ $\beta$ -(1,4)-2 amino-2 deoxy-D-glukopiranos)] dan merupakan produk deasetilasi kitin. Material ini telah banyak digunakan dalam bidang biomedis dan farmasetika dikarenakan sifatnya yang biodegradable, biokompatibel, dan tidak beracun (Hendri dkk., 2008; Kaban dkk., 2006). CS merupakan salah satu jenis polimer yang sangat menarik untuk mempersiapkan PEC karena interaksi elektrostatisnya dengan polianion (Yi dkk., 2005). Menurut Tohidian dkk. (2013), CS mampu mengkonduksi proton sampai batas tertentu. Oleh karena itu untuk meningkatkan kemampuan CS sebagai membran polielektrolit, berbagai modifikasi kimia dan metode *cross-linking*

dengan polianion telah diterapkan saat ini. Keberadaan amina primer dan gugus fungsi hidroksil dalam struktur CS memungkinkan berbagai modifikasi kimia dilakukan, seperti sulfonasi (Jayakumar dkk., 2007), fosforilasi (Jayakumar dkk., 2008), kompleksasi (Berger, 2004), kuarternisasi, dan ikatan silang (Ma dan Sahai, 2013).

CS sebagai polimer alam cukup menarik perhatian sebab telah diketahui sebagai padatan polimer elektrolit untuk aplikasi *fuel cell* pada suhu rendah dan suhu sedang seperti *hidrogen-polymer electrolyte fuel cell* (PEFC), dan *direct metanol fuel cell* (DMFC). Padatan polimer elektrolit secara umum dibagi dalam dua kelas yakni komposit polimer ion terlarut, dan polielektrolit. Kitosan dapat bertindak sebagai membran polielektrolit dan material matriks untuk membran komposit polimer ion terlarut. Keuntungan kitosan digunakan sebagai membran polielektrolit adalah kitosan lebih murah dan ramah lingkungan, sifat hidrofobik kitosan adalah sifat yang menarik untuk digunakan pada suhu tinggi dan rendah tergantung kelembapan lingkungan, kitosan memiliki permeabilitas metanol yang rendah (Ma dan Sahai, 2013).



Gambar 2.7. Struktur Kimia Polimer Kitosan (Kaban dkk., 2006)

Pada modifikasi matriks polimer dengan filler anorganik, komponen organik dan anorganik biasanya berinteraksi melalui ikatan hidrogen, van der Waals, dan gaya elektrostatis. Morfologi antarmuka membran komposit memiliki pengaruh yang signifikan terhadap sifat membran secara keseluruhan. Objektivitas pembuatan membran komposit kitosan-anorganik yang dilaporkan dalam literatur dimasukkan kedalam beberapa kategori yakni menyeimbangkan sifat alami hidrofilik-hidrofobik kitosan, mengurangi lewatnya bahan bakar, meningkatkan

kekuatan mekanik dan termal, meningkatkan konduktivitas proton dengan menambahkan konduktor proton padatan anorganik (Tripathi dan Shahi, 2011).

Tabel 2.1. Konduktivitas Proton dalam Membran Modifikasi Matriks Polimer dengan *Filler* Anorganik.

| Membran                             | Konduktivitas proton ( $\text{S cm}^{-1}$ )  | Referensi                 |
|-------------------------------------|--|---------------------------|
| CS                                  | $3,1 \times 10^{-2}$ , 30 °C                 | Smitha dkk. (2004)        |
| CS/asam fosfotungstat               | $2,4 \times 10^{-2}$ , 80 °C                 | Cui dkk. (2007)           |
| CS N-p-karboksibenzil / slika / PVA | $1,92 - 5,31 \times 10^{-2}$ , hidrat, 30 °C | Tripathi dan Shahi (2008) |
| CS/silika                           | $1,6 - 2,9 \times 10^{-2}$ , hidrat, 20 °C   | Wang dkk. (2008)          |
| CS/SPAEK                            | $3,9 - 4,4 \times 10^{-2}$ , hidrat, 25 °C   | Zhong dkk. (2008)         |
| CS/asam fosfotungstat               | $1,22 \times 10^{-2}$ , 25 °C                | Cui dkk. (2009)           |
| CS/asam fosmolibdat                 | $1,5 \times 10^{-2}$ , 25 °C                 |                           |
| CS/asam silikotungstat              | $1 \times 10^{-2}$ , 25 °C                   |                           |
| CS/asam fosfotungstat/SPAEK         | $7,5 - 8,6 \times 10^{-2}$ , 25 °C           | Zhao dkk. (2009)          |
| CS/ asam fosfotungstat/MMT 30B      | $1,46 \times 10^{-2}$ , 25 °C                | Tohidian dkk. (2013)      |
| CS/abu layang                       | $3,995 \times 10^{-4}$ , 40 °C               | Arif, 2013                |

Keterangan: CS = kitosan, MMT = montmorillonit, PVA = poli vinil alkohol, SPAEK = sulfonatedpoli(aril eter keton)

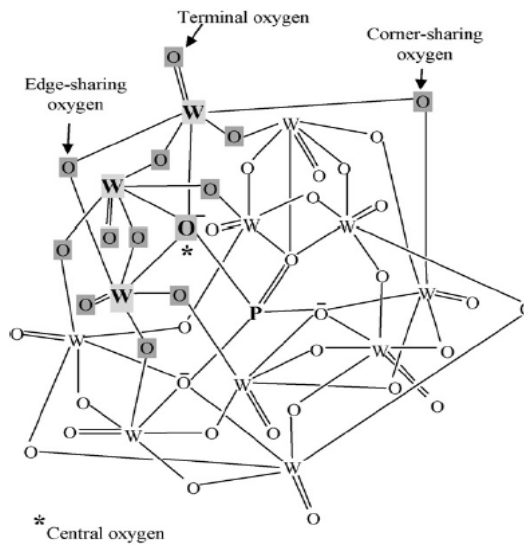
Nilai konduktivitas proton pada modifikasi matriks polimer kitosan dengan berbagai *filler* anorganik ditunjukkan pada Tabel 2.1. Dari tabel tersebut nampak bahwa nilai konduktivitas proton tertinggi dicapai oleh modifikasi matriks polimer kitosan dengan asam fosfotungstat dan SPAEK. Namun nilai konduktivitas proton sebesar  $7,5 - 8,6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  (Zhao dkk., 2009) hanya dicapai maksimal pada suhu 25 °C. Pada suhu lebih tinggi lagi, modifikasi membran tersebut mengalami kerusakan. Sedangkan modifikasi membran dengan nilai konduktivitas proton dan suhu cukup tinggi ditunjukkan oleh hasil penelitian Cui dkk. (2007), yakni mencapai  $2,4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  pada suhu 80 °C. Oleh karena itu, modifikasi kitosan dan asam fosfotungstat dapat dikembangkan pada penelitian selanjutnya.



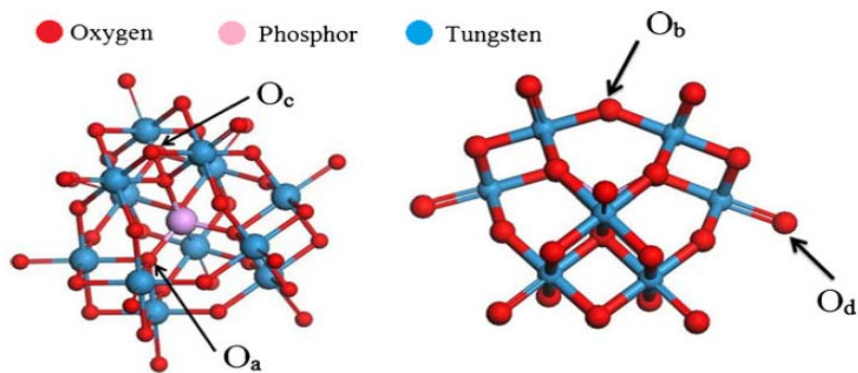
### 2.7.2. Asam Fosfotungstat sebagai Agen Pengompleks Matriks Polimer

Asam fosfotungstat (*Phosphotungstic acid*, PWA) merupakan salah satu jenis asam heteropoli dengan rumus molekul  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Pada Gambar 2.8 (a) dan (b), PWA memiliki empat tipe atom oksigen yang tersusun secara *central sharing* ( $\text{O}_a$ ), *corner sharing* ( $\text{O}_b$ ), *edge sharing* ( $\text{O}_c$ ), dan *terminal sharing* ( $\text{O}_d$ ). Empat atom oksigen pusat ( $\text{O}_a$ ) berikatan dengan atom fosfor pusat dan masing-masing  $\text{O}_a$  berikatan dengan tiga atom tungsten. Atom  $\text{O}_c$  bergabung dengan dua atom tungsten yang terikat pada  $\text{O}_a$  yang sama, dan atom  $\text{O}_b$  menghubungkan dua atom tungsten yang terikat pada atom  $\text{O}_a$  yang berbeda. Atom  $\text{O}_d$  yang mengelilingi pinggiran PWA terikat pada atom tungsten tunggal. Jembatan ini dan oksigen terminal/akhir mampu berinteraksi dengan proton dan molekul air (Tohidian dkk., 2013). Menurut Antolini dan Gonzalez (2010), adanya empat tipe oksigen pada molekul PWA menyebabkan PWA memiliki empat karakteristik ikatan ( $\text{P}-\text{O}_a$ ), ( $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ ), ( $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ ), dan ( $\text{W}=\text{O}_d$ ).

Penggunaan PWA sebagai agen pengkompleks telah dilaporkan oleh Cui dkk. (2007) yang memodifikasi kitosan dengan asam fosfotungstat membentuk membran polielektrolit kompleks. Menurut Cui dkk. (2007), PWA memiliki struktur ionik yang unik dan memiliki konduktivitas proton yang tinggi yakni  $2.4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  pada suhu  $80^\circ\text{C}$ . Hal ini disebabkan membran komposit kompleks kitosan-asam fosfotungstat memiliki *water uptake* yang tinggi, dimana perpindahan proton membutuhkan molekul air. Modifikasi membran komposit kitosan termodifikasi asam fosfotungstat (CS/PWA) yang dilakukan oleh Cui dkk. (2009) menghasilkan nilai konduktivitas proton  $1.22 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  pada suhu  $25^\circ\text{C}$ . Membran CS/PWA dapat menahan banyak air karena hidrofilisitasnya berbeda dengan CS (Cui dkk., 2009). Nilai konduktivitas proton berkaitan dengan kestabilan termal dan kemampuan membran komposit tersebut dalam penyimpanan air pada suhu tinggi.



(a)

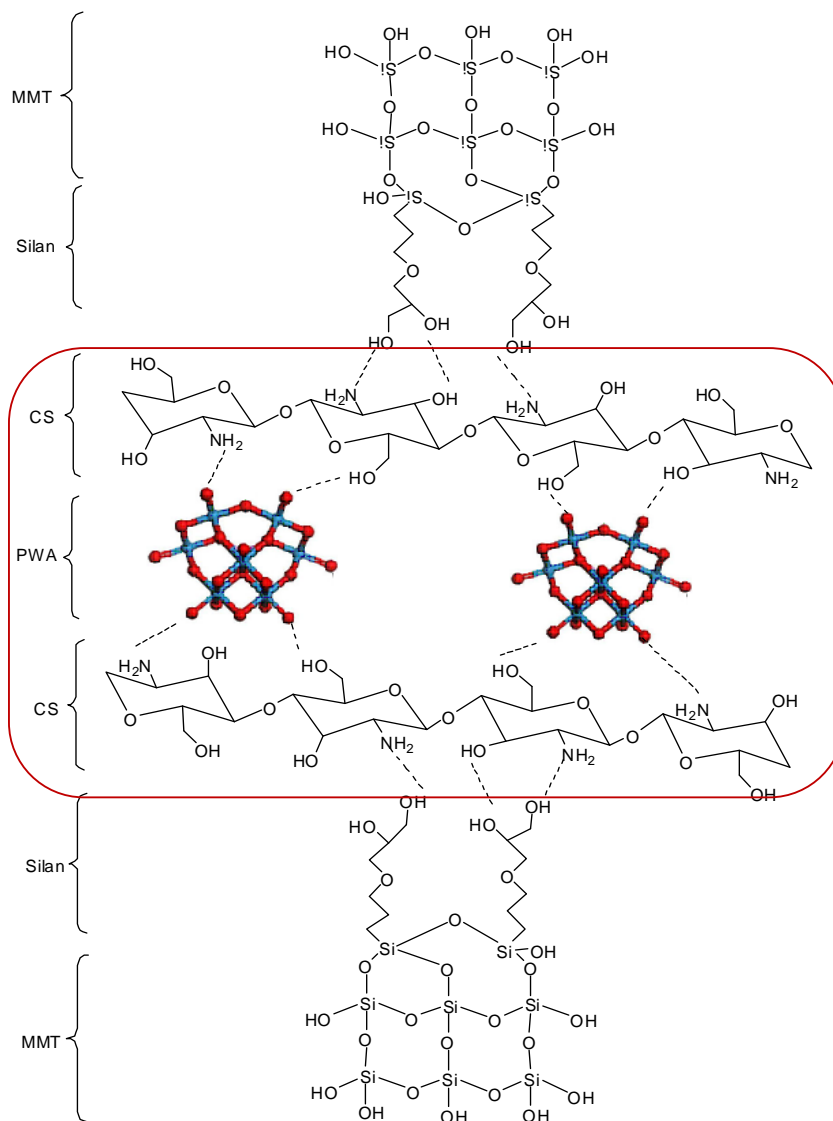


(b)

Gambar 2.8 Struktur Kimia Asam Fosfotungstat (a) 2 Dimensi (Colicchio dkk., 2009) dan (b) 3 Dimensi dalam Dua Sisi Pandangan (Tohidian dkk., 2013)

Penelitian yang dilakukan oleh Permana (2015) dan Suharini (2015) adalah membuat membran komposit kitosan sebagai matriks polimer dan asam fosfotungstat sebagai agen pengompleks matriks polimer. Kedua eksperimen tersebut dilakukan mengikuti prosedur modifikasi yang dilakukan Cui dkk. (2007). Pada suhu 80 °C hasil uji konduktivitas proton pada modifikasi yang dilakukan Suharini (2015) tersebut bernilai  $0,000025 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  sedangkan pada suhu 80 °C modifikasi membran yang dilakukan Permana (2015) telah mengalami kerusakan sehingga hanya tercatat nilai konduktivitas proton pada

suhu 60 °C yakni sebesar  $0.715 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . Kedua nilai konduktivitas proton di atas memiliki perbedaan yang cukup signifikan meskipun matriks polimer dan bahan anorganik yang digunakan sama. Kajian teoritis mekanisme transpor proton dan penentuan nilai konduktivitas proton diperlukan untuk memberikan dukungan pembahasan terhadap perbedaan hasil-hasil penelitian di atas.



Gambar 2.9 Interaksi membran komposit CS/PWA dalam kotak merah, dimodifikasi dari interaksi Membran CS/PWA-MMT/Silan menurut Permana (2015).

Menurut Permana (2015), ketika membran komposit CS/PWA terprotonasi, maka ion  $\text{H}^+$  atau  $\text{H}_3\text{O}^+$  bebas bergerak dan memberikan arus

alternatif ionik. Pada Gambar 2.9 Permana (2015) mengusulkan interaksi yang terjadi pada modifikasi membran kitosan/asam fosfat-montmorillonit/silan dan yang menjadi fokus pengamatan dalam penelitian ini adalah bagian interaksi yang berada dalam kotak merah. Dalam penelitian ini yang kami amati adalah interaksi CS dan PWA. Pada interaksi tersebut dijelaskan dalam laporan Permana (2015), bahwa proton bersifat lebih asam karena panjang ikatan antara atom O dan H pada struktur (-O---H---NH<sub>2</sub>-) meningkat sehingga memfasilitasi perpindahan proton dengan energi aktivasi yang rendah.

## 2.8 Ab Initio sebagai Teori yang Mendasari Simulasi MD

Istilah “ab initio” berasal dari bahasa latin yang diberikan untuk menandai perhitungan yang diturunkan secara langsung dari prinsip-prinsip teoritis, tanpa memasukkan data eksperimen. Ab initio mengacu pada perhitungan mekanika kuantum melalui beberapa pendekatan matematis, seperti penggunaan persamaan yang disederhanakan (*Born-Oppenheimer approximation*) atau pendekatan untuk penyelesaian persamaan differensial (Foresman dan Frisch, 2000). Tipe yang paling terkenal dari metode ab initio adalah perhitungan Hartree-Fock (HF) dengan pendekatan medan pusat (*central field approximation*). Ini berarti bahwa tolakan Coulombic antar elektron tidak secara spesifik dimasukkan dalam perhitungan, tetapi efek total interaksi korelasinya dimasukkan dalam perhitungan sebagai suatu besaran konstan. Metode ini merupakan perhitungan variasional, yang berarti bahwa energi pendekatan terhitung adalah sama atau lebih tinggi daripada energi eksaknya. Dengan menggunakan pendekatan medan pusat ini, energi yang diperoleh dengan perhitungan HF selalu lebih tinggi daripada energi eksak dan cenderung pada harga limit tertentu yang dinamakan HF limit.

Pendekatan kedua dari perhitungan HF adalah fungsi gelombang harus digambarkan dengan beberapa bentuk fungsi, yang sebenarnya hanya dapat dihitung secara pasti untuk beberapa sistem yang mengandung satu elektron. Fungsi yang digunakan sering sekali merupakan kombinasi linear dari orbital tipe Slater  $\exp(-\alpha x)$  atau orbital tipe Gaussian  $\exp(-\alpha x^2)$ , yang sering disingkat STO atau GTO. Fungsi gelombang tersusun atas kombinasi linear dari orbital atom, atau yang lebih sering terjadi adalah merupakan kombinasi linear dari basis set.

Dengan pendekatan ini, banyak perhitungan HF memberikan hasil energi terhitung lebih besar dari HF limit. Basis set yang digunakan sering dinyatakan dengan singkatan, seperti STO-3G, 6-31G(d), 6-311+G(2d,p), dan lain-lain.

Sejumlah tipe perhitungan dimulai dengan perhitungan HF kemudian dikoreksi dengan memasukkan term tolakan antar elektron, yang diistilahkan dengan efek korelasi (*correlation effect*). Beberapa contoh dari metode ini adalah teori perturbasi *Møller-Plesset* (Mpn, n menyatakan tingkat koreksi), *Multi-Configurations Self Consistent Field* (MC-SCF), Interaksi Konfigurasi (*Configuration Interaction*, CI), dan *Coupled Cluster Theory*, CC. Sebagai suatu kelompok, metode tersebut dikenal dengan perhitungan terkorelasi atau POST-SCF. Metode ab initio alternatif yang berkembang pesat pada dekade ini adalah teori fungsional kerapatan (*Density Functional Theory*, DFT). Dalam DFT, total energi dinyatakan dalam istilah kerapatan elektron total, bukan sebagai fungsi gelombang. Dalam jenis perhitungan ini, terdapat pendekatan hamiltonian dan pendekatan pernyataan untuk kerapatan elektron total.

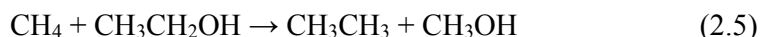
Sisi baik dari metode ab initio adalah metode ini menghasilkan perhitungan yang pada umumnya mendekati penyelesaian eksak karena semua jenis pendekatan yang telah dibuat dapat dianggap cukup kecil secara numerik relatif terhadap penyelesaian eksaknya. Sisi buruk dari metode ab initio adalah mereka merupakan metode yang “mahal”. Metode ini memerlukan kapasitas yang besar pada waktu operasi CPU komputer, memori dan ruang penyimpanan (*disc*). Metode HF memerlukan waktu berbanding lurus dengan  $N$  pangkat 4,  $N$  adalah fungsi basis, sehingga perhitungan berlipat 16 kali jika fungsi basis yang digunakan dua kali lebih besar. Dalam prakteknya, penyelesaian yang akurat sekali hanya akan diperoleh jika molekul mengandung hanya beberapa puluh elektron. Secara umum, perhitungan ab initio memberikan hasil kualitatif (menggambarkan senyawa dengan benar) dan kuantitatif (secara termodinamika) yang sangat baik dan dapat memberikan kenaikan keakuratan hasil kuantitatif jika molekul yang dikaji semakin kecil.

### **2.8.1 Perhitungan Energi Ab Initio**

Perhitungan ab initio memberikan energi mutlak dari sistem dengan inti atom yang diam dan elektron bergerak di sekitarnya. Energi ini secara numerik

sangat besar, sebagai contoh energi HF sikloheksana dengan himpunan basis 6-31G\* sebesar -234,2080071 a.u. yang sama dengan 146967,86 kkal/mol. Untuk itulah diperlukan metode perhitungan yang akurat karena perbedaan energi yang kecil mungkin signifikan secara kimia. Energi mutlak tidaklah secara langsung dapat digunakan. Pada perhitungan panas pembentukan senyawa berdasar teori G1 dan G2, struktur molekular dan frekuensi pertama kali ditentukan dengan HF/6-31G\*. Frekuensi digunakan dalam penentuan energi titik-nol (*zero-point energy*). Kemudian struktur dioptimasi pada tingkat Moller-Plesset orde 2 (MP2), selanjutnya pengaruh penggunaan himpunan basis dievaluasi untuk berbagai tingkat teori untuk menjamin proses ekstrapolasi antara CI penuh dan HF. Akhirnya energi vibrasi titik-nol ditambahkan. Prosedur ini dapat menentukan panas pembentukan senyawa dengan ketelitian lebih kecil dari 2 kkal/mol relatif terhadap data eksperimen.

Perhitungan panas pembentukan reaksi-reaksi isodermik pada umumnya menghasilkan ketelitian yang tinggi. Reaksi isodermik adalah reaksi yang melibatkan jumlah ikatan setiap tipe formal tetap dan hanya terjadi pertukaran pada hubungan dalam berikatan antar atom (Foresman dan Frisch, 2000), sebagai contoh :



Perubahan energi (kkal/mol) untuk reaksi ini adalah :

|              | STO-3G | 3-21G | 6-31G*//STO-3G | Eksperimen  |
|--------------|--------|-------|----------------|-------------|
| $\Delta E_1$ | 2.6    | 4.8   | 4.1            | 5.0 (5.7)   |
| $\Delta E_2$ | 53.5   | 62.4  | 49.6           | 49.3 (52.8) |

Harga yang tertera dalam tanda kurung tidak termasuk koreksi untuk perubahan energi titik-nol.

## 2.8.2 Kualitas Hasil Perhitungan Ab Initio

Keunggulan dari perhitungan ab initio adalah teori ini memungkinkan pendefinisian dari "kimia model". Kimia model teoritis terdiri dari suatu metode (HF, MP2, B3LYP (*Becke-Style 3-Parameter Density Functional Theory*)) untuk

DFT) dan himpunan basis. Secara filosofi, kimia model haruslah dapat berlaku umum dan terbukti sebanyak mungkin sistem kimia sehingga dapat dipercaya daya gunanya. Cara uji semacam ini berguna karena realibilitas dan ketelitian kimia model dapat secara sistematis diperkirakan.

## **2.9 Teori Fungsional Kerapatan (*Density Functional Theory*, DFT)**

Menurut Champagne (1975), perhitungan molekul dalam kimia kuantum yang signifikan saat ini didasarkan pada DFT. Keberhasilan DFT dapat dikaitkan dengan biaya komputasi rendah dan akurasi perhitungan yang tinggi. Secara rutin DFT digunakan untuk mendeskripsikan ratusan sampai ribuan atom (VandeVondele (2003, 2005); Sulpizi (2007)). Model ini meliputi senyawa dengan berat molekul tinggi, ligan besar dan pelarut eksplisit. Selanjutnya, dalam Kuo (2004) dan VandeVondele (2005) efek suhu dinamis dan terbatas dapat diselidiki menggunakan MD atau simulasi Monte Carlo berbasis DFT (McGrath (2005; 2006)).

Semua metode *ab initio* berawal dari pendekatan HF. Persamaan HF dipecahkan untuk mendapatkan orbital spin, yang kemudian digunakan untuk menyusun keadaan konfigurasi. Metode ini digunakan secara meluas oleh para ilmuwan kimia kuantum. Meskipun demikian, metode ini memiliki keterbatasan, khususnya kesulitan dalam komputasi dengan basis set yang besar untuk molekul banyak atom. Metode lainnya yang belakangan ini berkembang adalah DFT.

DFT merupakan teori yang digunakan dalam ilmu fisika dan kimia untuk menentukan struktur elektronik (terutama keadaan dasar) pada banyak sistem, khususnya atom, molekul dan fase terkondensasi. Metode ini merupakan pengembangan dari metode HF dengan perhitungan yang lebih disederhanakan, dimana total energi dinyatakan dengan istilah kerapatan elektron total, bukan sebagai fungsi gelombang. Ide dasar dari DFT adalah bahwa energi suatu sistem elektronik dapat dinyatakan dalam densitas probabilitas elektron,  $\rho$ . Untuk sistem  $n$  elektron,  $\rho(r)$  mewakili densitas elektron total pada titik tertentu dalam ruang  $r$ . Energi elektronik  $E$  dikatakan fungsional dari densitas elektron, dituliskan  $E(\rho)$ , artinya untuk suatu fungsi  $\rho(r)$  ada energi yang berhubungan dengan fungsi itu.

Kohn dan Sham menyatakan energi elektronik  $E$  dan sistem  $n$  elektron sebagai :

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.7)$$

dengan  $E^T$  mewakili energi kinetik elektron,  $E^V$  adalah energi potensial tarik-menarik inti-elektron dan tolak-menolak pasangan inti-inti,  $E^J$  sebagai interaksi Coulomb dari densitas elektron, dan  $E^{XC}$  mencakup energi korelasi-pertukaran yang timbul akibat sifat antisimetri elektron serta korelasi dinamik dalam gerakan masing-masing elektron. Energi elektronik juga dapat dituliskan sebagai :

$$E(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \Psi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \Psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_o r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\ + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E^{XC}(\rho) \quad (2.8)$$

Densitas muatan  $\rho$  pada lokasi  $\mathbf{r}$  diberikan :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.9)$$

dengan penjumlahan dilakukan pada semua orbital Kohn-Sham (KS) yang terisi.

Orbital KS dihitung dengan memecahkan persamaan KS untuk orbital satu-elektron yang bentuknya :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_o r_{I1}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V^{XC}(\mathbf{r}_1) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.10)$$

dengan  $\epsilon_i$  adalah energi orbital KS, dan potensial korelasi-pertukaran,  $V^{XC}$ , adalah turunan fungsional energi korelasi-pertukaran :

$$V^{XC}(\rho) = \frac{\delta E^{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (2.11)$$

Jika  $E^{XC}$  diketahui, maka  $V^{XC}$  dapat diperoleh. Dengan mendapatkan orbital KS, maka densitas  $\rho$  dapat dihitung dari persamaan (2.11).

Persamaan KS dipecahkan seperti dalam model *self-consistent*. Mula-mula densitas muatan diperkirakan. Dengan menggunakan bentuk pendekatan dari  $E^{XC}$  sebagai fungsi densitas,  $V^{XC}$  dapat dihitung sebagai  $r$ . Kemudian persamaan KS diselesaikan untuk mendapatkan orbital KS. Orbital KS pada masing-masing iterasi juga dapat dihitung secara numerik atau dapat dinyatakan dalam set basis yang diselesaikan dengan metode HF. Orbital-orbital ini digunakan untuk menghitung  $\rho$  dan proses tersebut diulangi hingga diperoleh konvergensi  $\rho$  dan



$E^{XC}$  dengan toleransi yang sama. Setelah itu, energi elektronik dihitung dengan persamaan berikut:

$$E = 2 \sum_{pq} (h_{pq} + \frac{1}{2} G_{pq}) P_{pq} \quad (2.12)$$

Beberapa skema yang berbeda dikembangkan untuk memperoleh bentuk pendekatan  $E^{XC}$ , salah satunya adalah pendekatan densitas local (LDA=*Local Density Approximation*) yaitu :

$$E^{XC} = \int \rho(r) \varepsilon^{XC}[\rho(r)] dr \quad (2.13)$$

dengan  $\varepsilon^{XC}[\rho(r)]$  adalah energi korelasi-pertukaran per elektron dalam gas elektron homogen yaitu elektron dalam jumlah yang tak terhingga bergerak dalam ruang dengan volume tak terhingga dan distribusi kontinu muatan positif untuk mempertahankan kenetralan.

Persamaan (2.13) adalah suatu pendekatan karena baik muatan positif maupun negatif tidak terdistribusi secara seragam dalam molekul nyata. Untuk mengatasi ketidakhomogenan dari densitas electron, suatu koreksi non-lokal mencakup gradien  $\rho$  sering ditambahkan pada persamaan (2.13).

## 2.10 Dinamika Molekular (*Molecular Dynamics*, MD) dan QM/MM

Dinamika molekular pada dasarnya memecahkan persamaan gerak dengan menggunakan mekanika klasik (persamaan Newton), karena persamaan yang terlibat sangat besar (bergantung dari ukuran sistem yang diteliti) persamaan ini diselesaikan dengan menggunakan algoritma numerik yang diimplementasi pada komputer (Barrow, 1996). Salah satu komponen penting dalam dinamika molekular adalah potensial. Gaya yang bekerja pada partikel diturunkan dari potensial ini. Salah satu potensial yang sering digunakan adalah potensial Lennard-Jones pada persamaan (2.14):

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.14)$$

Dalam persamaan tersebut  $\varepsilon$  dan  $\sigma$  adalah parameter potensial yang menyatakan kekuatan dan jangkauan dari potensial. Meskipun potensial ini pada awalnya digunakan untuk memodelkan potensial pada argon cair, potensial

ini juga sering digunakan dalam model yang lebih umum untuk mendapatkan gambaran kualitatif. Dalam implementasi dinamika molekular biasanya potential ini hanya bekerja pada rentang jarak yang lebih kecil daripada nilai tertentu. Selain potensial Lennard-Jones, potensial harmonik pada persamaan (2.15):

$$U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2.15)$$

juga sering digunakan untuk memodelkan potensial interaksi antara atom-atom yang saling berikatan. Dalam persamaan ini  $k$  dan  $r_0$  menyatakan konstanta gaya harmonik dan jarak ikatan equilibrium.

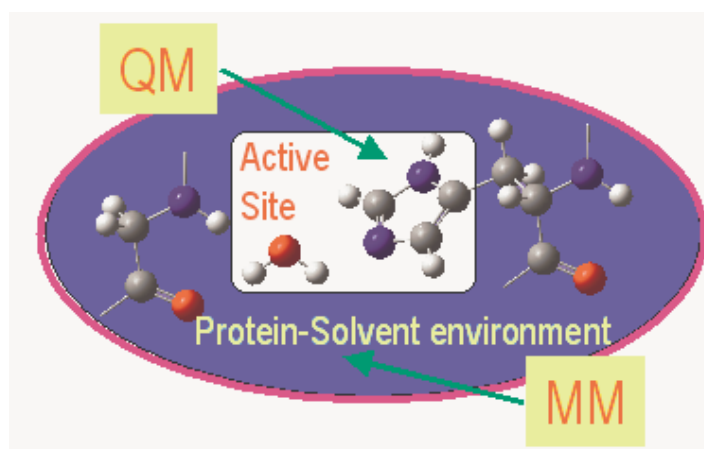
Dinamika molekular mengandung pengujian perilaku kebergantungan waktu pada molekul, seperti gerakan Vibrasional atau gerakan Brownian. Hal ini sering dikerjakan dengan penjelasan mekanika klasik yang hampir sama dengan perhitungan mekanika molekular. Penerapan dinamika molekular pada sistem pelarut/zat terlarut memungkinkan dilakukannya perhitungan sifat sistem seperti koefisien difusi atau fungsi distribusi radial untuk digunakan dalam perhitungan mekanika statistik. Pada umumnya skema perhitungan pelarut/zat terlarut dimulai dengan sistem yang terdiri dari sejumlah molekul dengan posisi dan kecepatan awal.

Energi dari posisi yang baru dihitung relatif terhadap posisi sebelumnya untuk perubahan waktu yang kecil dan proses ini beriterasi selama ribuan langkah sedemikian hingga sistem mencapai kesetimbangan. Sifat sistem seperti energi, fungsi distribusi radial dan konformasi molekul dalam sistem dapat dianalisis dengan cara pengambilan sampel dari sistem yang telah mencapai kesetimbangan. Teknik pengambilan sampel tersebut dilakukan dengan simulasi *umbrella sampling* yang merupakan teknik pengambilan sampel dalam fisika dan kimia komputasi untuk sampel (atau sistem yang berbeda) yang *ergodicity*-nya terhalang oleh bentuk *landscape* energi sistem, yang biasa dikenal dengan mengekstrak profil energi bebas dari data sampel (Torrie dan Valleau, 1977).

Dalam rangka menganalisis vibrasi molekul tunggal, data energi ditransformasikan secara Fourier ke dalam domain frekuensi. Puncak vibrasi yang diberikan dapat dipilih dan ditransformasikan ke dalam domain waktu, sehingga dapat dilihat gerakan seperti apa yang menyebabkan frekuensi vibrasi tersebut.

Metoda dinamika molekular merupakan metoda simulasi yang sangat berguna dalam mempelajari sistem molekular seperti molekul organik dalam larutan dan senyawa makromolekul dalam proses metabolisme. Metode ini memungkinkan penggambaran struktur, sifat termodinamika dan sifat dinamis dari sistem pada fasa terkondensasi. Bagian pokok dari metodologi simulasi adalah tersedianya fungsi energi potensial yang akurat untuk memodelkan sifat dari sistem yang dikaji.

Fungsi energi potensial dapat disusun melalui metoda mekanika kuantum (*Quantum Mechanics*, QM) atau mekanika molekular (*Molecular Mechanics*, MM). Permasalahan yang muncul adalah QM hanya dapat digunakan untuk sistem sederhana dengan beberapa puluh satuan massa molekul mengingat bahwa perhitungan QM memerlukan waktu yang lama, sedangkan metoda MM tidak cukup teliti. Untuk mengatasi permasalahan ini, dikembangkan suatu metoda hibridisasi yang dikenal dengan nama QM/MM, yaitu bagian yang penting dari sistem yang dikaji dihitung dengan metoda QM, sedangkan bagian sistem yang tidak harus dijelaskan secara detail dihitung dengan metoda MM. Metoda QM/MM banyak digunakan dalam simulasi reaksi katalitik enzimatik, proses kimia dalam larutan dan docking suatu protein dalam reseptor.



Gambar 2.10 Ilustrasi untuk Metode QM/MM dalam Sistem Enzim. Pusat aktif diberi perlakuan pada tingkat QM dan lingkungan diberi perlakuan pada tingkat MM (Lin dan Truhlar, 2005).

Dalam perhitungan menggunakan metode QM/MM seperti diperlihatkan pada Gambar 2.10, perlakuan pada daerah lokal misalnya sisi aktif dan tetangganya di enzim disebut subsistem utama (*primary subsystem*, PS) yang diberi perlakuan perhitungan menggunakan tingkat QM. Sedangkan pengaruh lingkungan, yakni lingkungan protein disebut subsistem sekunder (*subsystem secunder*, SS) diberi perlakuan tingkat MM. Energi QM/MM untuk seluruh sistem (*entire system*, ES) dapat didefinisikan secara resmi (Lin dan Truhlar, 2005) oleh,

$$E(QM/MM; ES) = E(QM; PS) + E(MM; SS) + E(QM/MM; PS | SS) \quad (2.16)$$

yaitu, sebagai penjumlahan dari energi dari PS, energi untuk SS, dan interaksi energi antara mereka. Hubungan antara ES, PS, dan SS diberikan oleh,

$$ES = SS + PS \quad (2.17)$$

PS juga disebut subsistem QM (atau-sewaktu-watu-subsistem MO), dan SS sering disebut subsistem MM. Dimasukkannya interaksi antara pusat aktif dan lingkungannya memungkinkan deskripsi yang lebih realistis dari sistem, dibandingkan dengan perhitungan QM terisolasi di subsistem, yang sering disebut model sistem. Seperti kopling PS-SS adalah jantung dari metode QM/MM.

## 2.11 Persamaan Fundamental Termodinamika

Selain sifat mekanis  $p$  dan  $V$ , sistem juga memiliki tiga sifat fundamental  $T$ ,  $U$  dan  $S$  yang didefinisikan oleh Hukum Termodinamika dan tiga sifat komposit  $H$ ,  $A$  dan  $G$  yang juga penting. Untuk saat ini kita membatasi diskusi untuk sistem yang menghasilkan hanya kerja ekspansi sehingga  $dW_a = 0$ . dengan kondisi ini persamaan umum kondisi kesetimbangan adalah

$$dU = T dS - p dV \quad (2.18)$$

Kombinasi hukum pertama dan kedua Termodinamika adalah fundamental persamaan termodinamika, dengan menggunakan definisi fungsi komposit

$$H = U + pV \quad A = U - TS \quad G = U + pV - TS$$

dengan men-diferensiasikan akan diperoleh

$$dH = dU + p dV + V dp \text{ dan } dA = dU - T dS - S dT,$$

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT.$$

Pada masing-masing persamaan diatas,  $dU$  disubsitusi dengan persamaan (2.18) sehingga diperoleh :

$$dU = TdS - pdV \quad (2.18)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (2.19)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (2.20)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2.21)$$

Keempat persamaan diatas sering disebut empat persamaan fundamental termodinamika, walaupun sebetulnya ini hanya empat sudut pandang untuk melihat satu persamaan fundamental (2.18).

Persamaan (2.18) menghubungkan perubahan energi terhadap perubahan entropi dan volume, persamaan (2.19) menghubungkan perubahan entalpi terhadap perubahan entropi dan tekanan, persamaan (2.20) menghubungkan perubahan energi Helmholtz  $dA$  terhadap perubahan temperatur dan volume. Persamaan (2.21) menghubungkan perubahan energi Gibbs terhadap perubahan temperatur dan tekanan.  $S$  dan  $V$  disebut juga variabel alami untuk energi,  $S$  dan  $p$  adalah variabel alami untuk entalpi,  $T$  dan  $V$  adalah variabel alami untuk energi Gibbs. Selanjutnya akan dibahas variabel  $T$  dan  $V$  yang akan diterapkan dalam penelitian mekanisme transpor proton.

## 2.12 Transformasi pada Temperatur Konstan dan Tekanan Konstan

Perubahan spontan atau perubahan alamiah adalah perubahan *irreversible* atau perubahan *riil* (sesungguhnya). Energi Gibbs mengalami penurunan untuk sembarang perubahan spontan pada  $T$  dan  $p$  konstan; jika energi Gibbs negatif dan  $-\Delta G$  bernilai positif. Perubahan spontan dapat terus terjadi pada sistem demikian selama energi Gibbs sistem dapat terus turun, hingga energi Gibbs mencapai nilai minimum (Raff, 2014). Sistem dalam kesetimbangan memiliki nilai minimum energi Gibbs; kondisi kesetimbangan ini diekspresikan dengan tanda sama dengan pada (2.23):  $dG = 0$ , dimana

$$-dG \geq 0, \quad (2.23)$$

atau untuk perubahan finit

$$-\Delta G \geq 0, \quad (2.24)$$

Dari beberapa kriteria untuk kesetimbangan dan spontanitas, kita akan lebih banyak menggunakan kriteria yang melibatkan  $dG$  atau  $\Delta G$  karena sebagian besar reaksi kimia dan perubahan fasa mensyaratkan kondisi  $T$  dan  $p$  konstan. Jika kita mengetahui cara menghitung perubahan energi Gibbs untuk sembarang perubahan, tanda aljabar  $\Delta G$  menunjukkan apakah perubahan tersebut dapat terjadi dalam arah dibayangkan. Ada tiga kemungkinan :

- a)  $\Delta G < 0$  ; perubahan terjadi secara spontan atau alami
- b)  $\Delta G = 0$ , sistem berada dalam kesetimbangan atau
- c)  $\Delta G > 0$  ; arah perubahan alami berlawanan dengan arah perubahan yang diinginkan (perubahan terjadi secara tidak spontan).

Pada perubahan di alam pada temperatur dan tekanan konstan,  $\Delta G$  haruslah negatif, berdasarkan definisi  $G = H - TS$ , sehingga pada temperatur konstan

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.25)$$

dua kontribusi terhadap nilai  $\Delta G$  dapat dibedakan di (2.25) kontribusi energetik  $\Delta H$  dan kontribusi entropik  $T\Delta S$ . Dari persamaan diatas jelas bahwa untuk membuat  $\Delta G$  negatif sebaiknya  $\Delta H$  negatif (perubahan eksotermik) dan  $\Delta S$  positif. Pada perubahan di alam sistem mencoba mencapai entalpi terendah (atau energi terendah) dan entropi tertinggi. Juga jelas dari persamaan (2.25) bahwa sistem dapat mentoleransi penurunan entropi dalam proses perubahan keadaan yang membuat suku kedua positif jika suku pertama cukup lebih negatif untuk melampaui suku kedua yang positif.

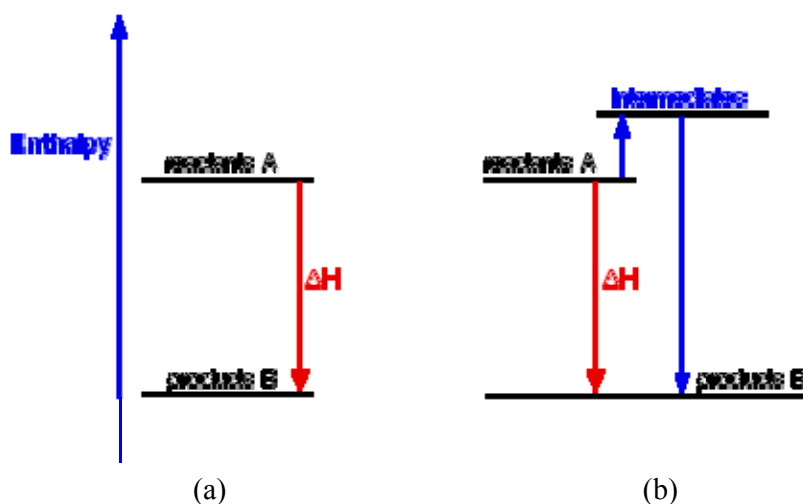
Hal yang sama juga, kenaikan entalpi  $\Delta H$  dapat ditoleransi jika  $\Delta S$  cukup positif sehingga suku kedua melampaui suku pertama. Mayoritas reaksi kimia yang umum bersifat eksotermik dalam arah alamiahnya, seringkali sangat eksotermik sehingga suku  $T\Delta S$  hanya sedikit berpengaruh dalam menentukan posisi kesetimbangan.

### 2.13 Perhitungan Perubahan Entalpi dan Hukum Hess

Perubahan entalpi yang menyertai perubahan kimia independen/bebas dari rute mana perubahan kimia terjadi. Hukum Hess mengatakan bahwa jika reaktan A dikonversi menjadi produk B, perubahan entalpi keseluruhan akan persis sama

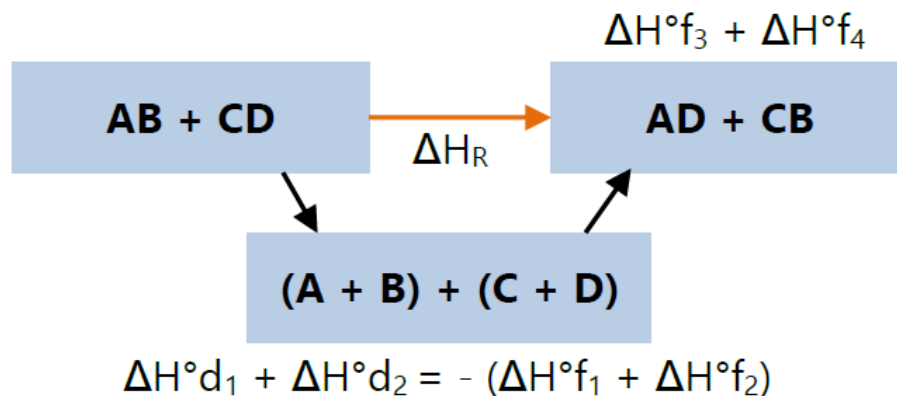
dengan konversi yang dilakukan dalam satu atau dua langkah maupun banyak langkah. Suatu kreaksi dapat terjadi melalui beberapa tahap reaksi, dan bagaimanapun tahap atau jalan yang ditempuh tidak akan mempengaruhi entalpi reaksi.

$$\Delta H_R = (\Delta H^\circ_f \text{ produk}) - (\Delta H^\circ_f \text{ reaktan}) \quad (2.26)$$



Gambar 2.11 Perubahan entalpi keseluruhan reaktan A ke produk B (a) tanpa melalui intermediet dan (b) melalui intermediet (Sumber: <http://www.chemguide.co.uk/physical/energetics/sums.html>).

Pada Gambar 2.11 (a) dan (b) ditunjukkan perubahan entalpi untuk reaksi eksotermis menggunakan dua cara yang berbeda untuk reaktan A ke produk B. Pertama dilakukan konversi langsung dan yang kedua digunakan proses melalui dua langkah yang melibatkan beberapa intermediet. Dalam kedua kasus tersebut, perubahan entalpi keseluruhan harus sama, karena diatur oleh posisi relatif dari reaktan dan produk pada diagram entalpi. Pada diagram entalpi, posisi reaktan dan produk akan selalu sama. Oleh karena itu nilai keseluruhan entalpi akan selalu sama meskipun melalui tahap atau jalan yang berbeda



Gambar 2.12 Bagan reaksi umum perubahan reaktan menjadi produk  
(Sumber: <http://materi78.co.nr>)

Perubahan entalpi reaksi menurut hukum Hess hanya tergantung pada keadaan awal dan akhir sistem, bukan tahap atau jalan yang ditempuh, serta merupakan penjumlahan entalpi reaksi dari setiap tahap (Lower, 2003). Konsep hukum Hess, energi kalor suatu reaksi berarti juga dapat ditentukan dari data entalpi pembentukan reaktan dan produknya, ditunjukkan oleh Persamaan 2.26. Berarti dalam reaksi ini, zat reaktan terurai terlebih dahulu menjadi bentuk dasar, lalu bereaksi kembali membentuk zat produk yang ditunjukkan oleh bagan reaksi umum pada Gambar 2.12.

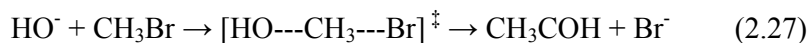
#### 2.14 Hubungan Hambatan Energi, Energi Bebas Gibbs dan Entalpi

Semua molekul memiliki jumlah energi minimum tertentu. Energi bisa dalam bentuk energi kinetik atau energi potensial. Ketika molekul bertabrakan, energi kinetik dari molekul dapat digunakan untuk meregang (*stretch*), menekuk (*bend*), dan akhirnya memutuskan ikatan, yang mengarah ke reaksi kimia. Kebutuhan energi minimum yang harus dipenuhi untuk reaksi kimia terjadi disebut energi aktivasi,  $E_a$  (kJ/mol atau kkal/mol). Jumlah minimum energi yang diperlukan molekul untuk memutuskan ikatan yang ada selama reaksi kimia.

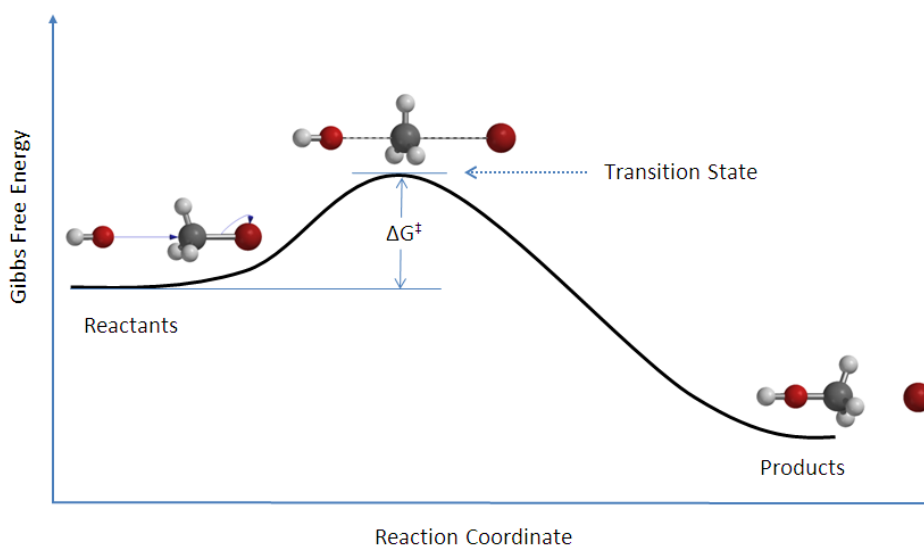
Jika energi kinetik dari molekul saat tabrakan lebih besar dari energi minimum ini, maka pemutusan dan pembentukan ikatan dapat terjadi, sehingga terbentuk produk baru (asalkan molekul bertabrakan dengan orientasi yang tepat).



Berikut merupakan contoh reaksi substitusi nukleofilik bimolekular ( $S_N2$ ) pada bromometana dan anion hidroksida:



Ada hambatan energi yang memisahkan tingkat energi dari reaktan dan produk ([www.biolofy.arizona.edu](http://www.biolofy.arizona.edu)). Energi harus ditambahkan ke reaktan untuk mengatasi hambatan energi, yang diperoleh kembali ketika produk terbentuk. Hambatan energi juga dikenal sebagai  $E_a$ , energi aktivasi. Pada Gambar 2.13, energi aktivasi ( $E_a$ ) dilabeli  $\Delta G^\ddagger$ , adalah perbedaan energi antara reaktan dan kompleks teraktivasi, juga dikenal sebagai keadaan transisi. Dalam reaksi kimia, keadaan transisi didefinisikan sebagai keadaan energi tertinggi dari sistem. Jika molekul dalam reaktan bertabrakan dengan energi kinetik yang cukup dan energi ini lebih tinggi dari energi keadaan transisi, maka terjadi reaksi dan produk terbentuk. Dengan kata lain, semakin tinggi energi aktivasi, semakin sulit untuk reaksi terjadi dan sebaliknya.



Gambar 2.13 Diagram Koordinat Reaksi untuk Reaksi Substitusi Nukleofilik Bimolekular ( $S_N2$ ) antara Bromometana dan Anion Hidroksida (<http://chemwiki.ucdavis.edu/>).

Dalam termodinamika, perubahan dalam energi bebas Gibbs,  $\Delta G$ , didefinisikan sebagai persamaan (2.25), yakni :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.25)$$

dimana,

$\Delta G$  = perubahan dalam energi bebas Gibbs pada reaksi

$\Delta H$  = perubahan dalam entalpi

$\Delta S$  = perubahan dalam entropi

$\Delta G^\circ$  adalah perubahan dalam energi Gibbs ketika reaksi terjadi saat keadaan standar (1 atm, 298 K, pH 7). Untuk menghitung perubahan reaksi dalam energi bebas Gibbs tidak terjadi dalam keadaan standar, persamaan energi bebas Gibbs dapat ditulis sebagai:

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln K \quad (2.28)$$

Dimana

$\Delta G$  adalah perubahan energi bebas dalam reaksi

$\Delta G^\circ$  adalah energi bebas standar

R adalah konstanta Gas ideal (8.314 J/mol K)

K adalah konstanta kesetimbangan

Ketika reaksi setimbang,  $\Delta G = 0$ . Persamaan di atas menjadi:

$$0 = \Delta G^\circ - RT \ln K$$

Penyelesaian  $\Delta G^\circ$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K \quad (2.29)$$

Demikian pula, dalam teori keadaan transisi, energi Gibbs aktivasi,  $\Delta G^\ddagger$ , didefinisikan oleh:

$$\Delta G^\ddagger = - RT \ln K^\ddagger \quad (2.30)$$

dan

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (2.31)$$

dimana

$\Delta G^\ddagger$  adalah energi Gibbs aktivasi

$\Delta H^\ddagger$  adalah entalpi aktivasi

$\Delta S^\ddagger$  adalah entalpi entropi

Kombinasi persamaan (2.28) dan (2.29), dan kemudian pemecahan untuk  $\ln K^\ddagger$ , sehingga diperoleh persamaan Eyring:

$$\ln K^\ddagger = \frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (2.32)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.33)$$

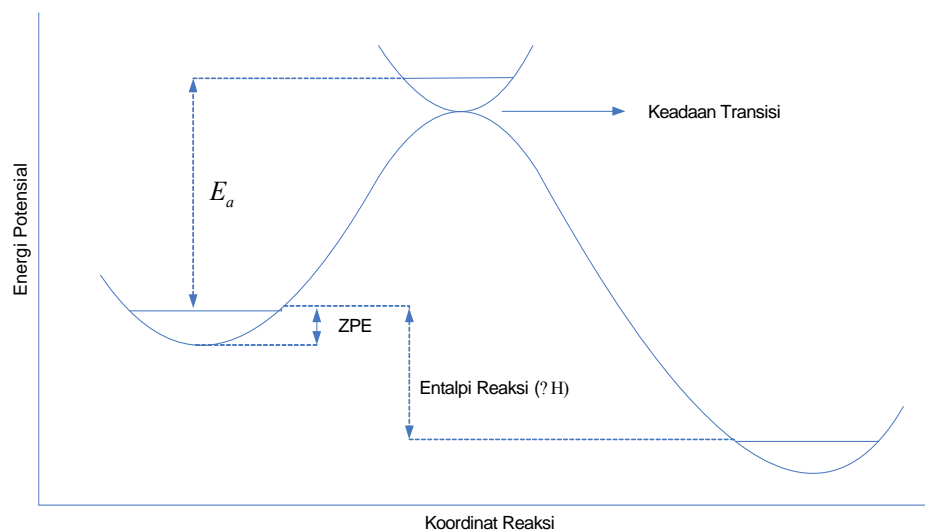
Sebagai ditunjukkan dalam gambar di bawah, entalpi aktivasi,  $\Delta H^\ddagger$ , menyajikan perbedaan energi antara keadaan dasar dan keadaan transisi dalam reaksi kimia. Entalpi aktivasi lebih tinggi, energi berlebih dibutuhkan untuk terbentuknya produk. Tercatat bahwa jumlah entalpi aktivasi,  $\Delta H^\ddagger$ , analog dengan jumlah energi aktivasi,  $E_a$ , ketika dibandingkan persamaan Arrhenius (2.32) dengan persamaan Eyring:

$$E_a = \Delta H^\ddagger - RT \quad (2.34)$$

Secara umum, reaksi berlangsung lebih cepat jika  $E_a$  dan  $\Delta H^\ddagger$  kecil. Sebaliknya, jika  $E_a$  dan  $\Delta H^\ddagger$  besar, laju reaksi lebih lambat.

## 2.15 Hubungan Energi Aktivasi, Halangan Potensial dan Keadaan Transisi

Energi aktivasi dapat dianggap sebagai ketinggian halangan potensial/*potential barrier* (terkadang disebut hambatan energi) yang memisahkan energi potensial minimum reaktan dan produk dalam reaksi.  $E_a$  juga dikenal sebagai energi minimum yang harus tersedia untuk sistem kimia dengan reaktan potensial untuk menghasilkan reaksi kimia. Dalam reaksi kimia, untuk melanjutkan pada laju yang wajar, harus ada sejumlah energi translasi dari molekul yang memadai/sama atau lebih besar daripada energi aktivasi. Grafik pada Gambar 2.13 jika dihubungkan dengan permukaan energi potensial satu dimensi untuk menggambarkan struktur transisi menghasilkan Gambar 2.14. Pada Gambar 2.14, posisi energi tertinggi (posisi puncak) menunjukkan halangan potensial yang harus dilewati reaktan untuk mencapai produk. Posisi/titik ketinggian energi tersebut menunjukkan keadaan transisi.



Gambar 2.14. Permukaan Energi Potensial Satu Dimensi dengan Koordinat Reaksi (Pranowo, 2001).

Keadaan transisi merupakan keadaan dimana penataan berenergi-tinggi dan sekilas dari pereaksi ketika berubah menjadi produk (Fessenden, 1986). Keadaan ini tidak dapat diisolasi dan disimpan dalam botol, keadaan ini hanyalah suatu pemerian dari "molekul dalam keadaan berubah". Pada keadaan transisi terdapat struktur transisi, yakni spesi molekul yang ditunjukkan oleh puncak pada permukaan energi potensial dalam diagram koordinat reaksi satu dimensi. Geometri dari struktur transisi penting untuk diketahui dalam penentuan mekanisme reaksi. Energi dari molekul tersebut diperlukan dalam rangka menentukan energi aktivasi reaksi ( $E_a$ ), entalpi reaksi ( $\Delta H$ ) dan laju reaksi ( $k$ ).

*Halaman ini sengaja dikosongkan*

## BAB 3

### METODE PENELITIAN

#### 3.1. Perangkat Penelitian

##### 3.1.1. Perangkat Keras

Deskripsi : Notebook  
Produk : S451LB (ASUS-NotebookSKU)  
Vendor : ASUSTeK COMPUTER INC.  
Width : 64 bits  
Processor : intel Core i5  
Random Acces Memory (RAM) : 8GB DDR3  
VGA : NVidia GeForce 720M

##### 3.1.2. Perangkat Lunak

Sistem operasi yang digunakan pada Notebook adalah Linux berdistro Ubuntu 12.04 LTS (Precise Pangolin) 64 bit (<http://ubuntu.com/download>). Beberapa program yang digunakan, meliputi: CP2K *pakeage* (Quickstep software package) terdiri dari CP2K *code* dan CP2K-data) versi 2.2.426-6 (*Release Version*), Avogadro versi 1.0.3-5, Bluefish Editor 2.2.2-1, VMD versi 1.9.1., gnuplot 4.4 *patchlevel* 3.

##### 3.1.2.1 Program CP2K

Program CP2K berperan pada perhitungan energi maupun simulasi molekular. CP2K biasa dikenal dengan CP2K *package*, yang merupakan program untuk menampilkan simulasi atomistik dan molekular pada sistem fasa padat, cair, molekular dan biologi (<http://cp2k.org/>). Ketersediaan CP2K bersifat bebas (*freely*) dan distribusi kode di bawah *General Public License* (GPL). CP2K ditulis menggunakan bahasa Fortran 95 dan dapat dijalankan secara efisien dalam sistem paralel. CP2K dapat diinstal pada *personal computer* (PC) linux dan *super computer* NOTUR. Pada PC linux, CP2K dijalankan dengan sistem operasi linux milik berbagai distro seperti, Ubuntu, Debian maupun Fedora.

CP2K merupakan aplikasi kuat dan *portable* dalam pemecahan masalah yang kompleks karena memanfaatkan kemajuan terbaru dalam perangkat keras

komputer. CP2K telah menunjukkan skalabilitas untuk 10.000 *s core Control Processing Unite* (CPU) menggunakan campuran-mode paralel MPI/OpenMP yang telah ditempatkan di berbagai sistem *PRACE Tier-0* dan *Tier-1* (Reid dan Bethune, tanpa tahun). CP2K digunakan untuk memprediksi energi, struktur molekul, frekuensi getaran sistem molekul, mekanisme reaksi, dan cocok untuk melakukan studi dinamika molekul (Laino dkk., 2009). Semua metodologi ini sedang menjadi fokus perhatian oleh para peneliti, baik di bidang akademik dan industri. Kekurangan dari program ini, yakni pada minimnya bahan manual dan tutorial yang tepat terhubung dengan masalah sehingga akses ke fungsi kode ini sulit dimanfaatkan secara maksimal oleh pengguna potensialnya (Laino dkk., 2009).

CP2K merupakan suatu program Ab Initio Molecular Dynamics (AIMD) yang dijalankan dari terminal, yang menyediakan akses untuk sejumlah perhitungan seperti *molecular mechanics* (MM), *quantum mechanics- molecular mechanics* (QM-MM), QM, *monte carlo* (MC), *molecular dynamics* (MD), dan lain-lain (Roux, tanpa tahun). Perhitungan “*first principle* (FP)” meliputi *single point*, optimasi geometri dan dinamika molekul dalam partikel. Simulasi FPMD-CP2K merupakan perhitungan dinamika molekul Born-Oppenheimer. Kerangka umum untuk metode yang berbeda seperti *density functional theory* (DFT) tersedia juga dalam program ini. Pendekatan DFT menggunakan campuran pendekatan *Gaussian* dan *Plane Wave* (GPW= *Gaussian Plane Waves*). Fungsi gelombang dijelaskan menggunakan kombinasi *Gaussian*, tetapi densitas dihitung pada kisi-kisi. Aplikasi dalam sistem besar, metode skala digunakan yakni,  $O(N^2M)$  dengan  $M$  = jumlah fungsi basis dan  $N$  = jumlah orbital molekul.

Beberapa fitur yang tersedia pada program ini, sebagai berikut:

- 1) Metode Teori Struktur Elektronik Ab-initio menggunakan modul QUICKSTEP, meliputi:
  - a. Perhitungan DFT dengan variasi fungsi Exchange-Correlation (XC)
  - b. Perhitungan Hartree-Fock (HF)
  - c. Fase gas atau Periodic Boundary condition (PBC)
  - d. Koreksi dispersi melalui model pasangan-potensial DFT-D2 dan DFT-D3

- e. Density-Fitting untuk DFT melalui Bloechl atau Density Derived Atomic Point Charges (DDAPC) dan untuk HFX melalui Auxiliary Density Matrix Methods (ADMM).
  - f. Teknik matriks *sparse* dan *prescreening* untuk komputasi matriks skala linier Kohn-Sham (KS).
  - g. Orbital Transformation (OT) atau *minimizer* Direct Inversion of the Iterative Subspace (DIIS) self-consistent field (SCF).
  - h. Keadaan eksitasi melalui time-independent DFT (TDDFT).
- 2) Ab-initio Molecular Dynamics (AIMD), meliputi : Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD), Ehrenfest Molecular Dynamics (EMD), ekstrapolasi PS pada fungsi gelombang awal, integrator time-reversible Always Stable Predictor-Corrector (ASPC), Approximate Car-Parinello seperti Langevin Born-Oppenheimer Molecular Dynamics.
- 3) CP2K-data yang berisi parameter *basis set*, *pseudo-potential* dan *force-field*. *Basis set*, seperti beberapa standar Gaussian-Type Orbitals (GTOs), Pseudo-potential plane-waves (PW), augmented planes waves (APW) dan gabungan Gaussian dan (augmented) plane wave approach (GPW/GAPW), Pseudo-Potentials (PP) termasuk *norm-conserving*, dipisahkan Goedecker-Teter-Hutter (GTH) PP, Fungsi Local Density Approximation (LDA) XC termasuk SVWN3, SVWN5, PW5 dan PADE, Fungsi Gradient-corrected (GGA) XC termasuk BLYP, BP86, PW91, PBE dan HCTH120 serta TPSS fungsi Meta-GGA XC, Fungsi Hybrid XC dengan Hartree-Fock Exchange(HFX) eksak termasuk B3LYP, PBE0 dan MCY3.
- 4) Simulasi gabungan Kuantum-Klasik (QM/MM):
- a. Pendekatan real-space multigrid untuk evaluasi pada interaksi Coulomb antara bagian QM dan MM.
  - b. Treatment kopling elektrosatis skala linier pada *boundary condition* yang periodik.
- 5) Fitur Lanjutan meliputi:
- a. Single-point energies, optimasi geometri dan perhitungan frekuensi.
  - b. Several algoritma nudged-elastic band (NEB), seperti B-NEB, IT-NEB, CI-NEB, D-NEB untuk perhitungan minimum energy path (MEP).



- c. Perhitungan Semi-Empiris termasuk parameter AM1, RM1, PM3, MNDO, MNDO-d, PNNL dan PM6 dan density-functional tight-binding (DFTB), dengan atau tanpa *boundary condition* yang periodik.
- d. Simulasi MD klasik dalam microcanonical ensemble (NVE) atau canonical ensemble (NVT) dengan Nose-Hover dan termostat canonical through velocity rescaling (CSVR).
- e. Metadynamics meliputi well-tempered Metadynamics untuk perhitungan energi bebas.
- f. Simulasi Medan Gaya Klasik (MM)
- g. Simulasi Monte-Carlo (MC) KS-DFT
- h. Modul HFX untuk skala linier simulasi MD menggunakan fungsi *hybrid*. Sifat statis (contoh: spektra) dan dinamik (contoh: difusi).

CP2K tidak mengimplementasikan Car-Parinello Molecular Dynamics (CPMD).

Beberapa komponen penting pada CP2K, yakni Fist: dinamika molekuler klasik, Kim-Gordon Models, Quickstep: perhitungan *density functional* (Trinh, 2013). CP2K Quickstep memiliki beberapa menu, yakni DFT basis set (Gaussians) terlokalisasi, Plane Waves (GPW), transformasi Fast Orbital, konstruksi matriks  $O(N)$  Kohn Sham dan Bohn-Openheimer MD. Dalam format *input file* CP2K digunakan sebuah sistem *section*. *Comment* diawali dengan # atau !, *unit* dengan [xx], *long line* dibagi dengan \ dan *logical keyword* dengan TRUE, FALSE. *Input file* CP2K untuk perhitungan FPMD tersusun atas 3 bagian perintah, yakni:

1) a GLOBAL section

Pada bagian ini ada beberapa tipe *run* yang bisa dilakukan, yakni MD, GEO\_OPT dan ENERGY.

2) a FORCE\_EVAL section

FORCE\_EVAL merupakan metode untuk menghitung energi dan *force*, sifat, dan *subsys* (*file* dalam ekstensi .xyz, .box). Perhitungan DFT diwakili oleh QS: Quickstep. Berikut merupakan beberapa istilah pada metode DFT:

CP2K\_INPUT / FORCE\_EVAL / DFT / XC / XC\_FUNCTIONAL &XC\_FUNCTIONAL BLYP : Merupakan *shortcut* untuk kombinasi fungsi paling umum. Pilihan kata kunci ini tidak dapat diulang dan tepat satu kata

kunci. B3LYP, BLYP, BP, HCTH120, NONE, NO\_SHORTCUT, OLYP, PADE, PBE, PBE0, TPSS

Koreksi Van Der Waal untuk DFT, sebagai berikut:

CP2K\_INPUT / FORCE\_EVAL / DFT / XC / VDW\_POTENTIAL / PAIR\_POTENTIAL

Tipe pada DFTD3

Tipe potensial dalam Grimme et al. (2006 dan 2010):

DFTD2 : metode Grimme D2

DFTD3 : metode Grimme D3

### 3) a MOTION section

Metode yang digunakan dalam Global section, meliputi perintah Geo\_opt, MD (NVE, NVT) dan Constraint. Fungsi dari perintah Geo\_opt untuk optimasi geometri dan pencarian keadaan transisi, sedangkan Constraint untuk memperbaiki geometri dan koordinat reaksi. Beberapa istilah pada CP2K\_INPUT / MOTION / MD, yakni:

ENSEMBLE NVE: Merupakan ensemble/integrator yang digunakan pengguna untuk propagasi MD. Pilihan *keyword* ini tidak dapat diulang dan tepat satu kata kunci.

HYDROSTATICSHOCK: Mensimulasi *steady shock* dengan tekanan hidrostatik.

ISOKIN: Energi kinetik konstan

LANGEVIN: Dinamik Langevin (suhu konstan)

MSST: Mensimulasi *steady shock* (uniaxial)

MSST\_DAMPED: Mensimulasi *steady shock* (uniaxial) dengan viskositas ekstra.

NPE\_F: *ensemble* tekanan konstan (*no thermostat*).

NPE\_I: *ensemble* tekanan konstan menggunakan sel isotropis (*no thermostat*).

NPT\_F: suhu konstan dan tekanan menggunakan sel fleksibel

NPT\_I: suhu konstan dan tekanan menggunakan sel isotropis

NVE: energi konstan (microcanonical)

NVT: suhu dan volume (canonical)

NVT\_ADIABATIC: Dinamika adiabatik dalam constant temperature and volume ensemble (CAFES)

REFTRAJ: pembacaan *frames* dari sebuah *file* disebut *reftraj.xyz* (contoh: untuk perhitungan propertis).

### 3.1.2.2 Avogadro

Avogadro merupakan grafis molekuler, editor molekul dan *visualizer* desain canggih yang digunakan dalam kimia komputasi, pemodelan molekul, bioinformatik, material sains dan bidang yang berkaitan (<http://avogadro.org/>). Program ini dapat memvisualisasi sifat seperti orbital molekul atau potensial elektrostatik serta fitur pembangun molekul intuitif. Fungsi fitur Avogadro yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai pemodelan molekul dan generasi input untuk *input file* CP2K.

### 3.1.2.3 Visual Molecular Dynamic (VMD)

VMD merupakan program simulasi molekul untuk menampilkan dan menganalisis sistem biomolekular besar menggunakan grafis 3-D dan *built-in scripting* (<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>). VMD dapat *running* pada computer Mac OS X, Linux, atau Windows, yang tersedia secara gratis termasuk kode sumber. VMD didesain untuk pemodelan, visualisasi, dan analisis sistem biologis seperti protein, asam nukleat, lipid *assemble* dua layer, dan lain-lain. Program ini juga dapat digunakan untuk melihat molekul lebih umum. VMD dapat membaca *file* standar *Protein Data Bank* (PDB) dan menampilkan struktur yang terdapat pada *file* tersebut.

VMD menyediakan berbagai macam metode untuk *rendering* video film dan mewarnai molekul: titik dan garis sederhana, bola model Corey-Pauling-Koltun (CPK) dan silinder, ikatan aromatis, *backbone tubes* and *ribbons*, penggambaran kartun, dan lain-lain. VMD dapat digunakan untuk animasi dan analisis lintasan/*trajectory* simulasi dinamika molekular.

### 3.1.2.4 Gnuplot

Gnuplot adalah suatu program grafik interaktif yang berbasis *command-line interface* (CLI) untuk LINUX, OS/2, MS Windows, OSX, VMS, dan banyak platform lain (<http://www.gnuplot.info/>). Warmada dan Susanto (2001)

menyebutkan bahwa program ini sangat mudah digunakan dan sebenarnya hanya memiliki dua perintah untuk membuat suatu gambar plot, yaitu perintah : plot dan splot. Program ini dapat menghasilkan banyak macam grafik dengan banyak pilihan untuk mengubahnya dan dapat disimpan ke dalam bermacam-macam *device* grafik (terminal grafik, printer atau ploter).

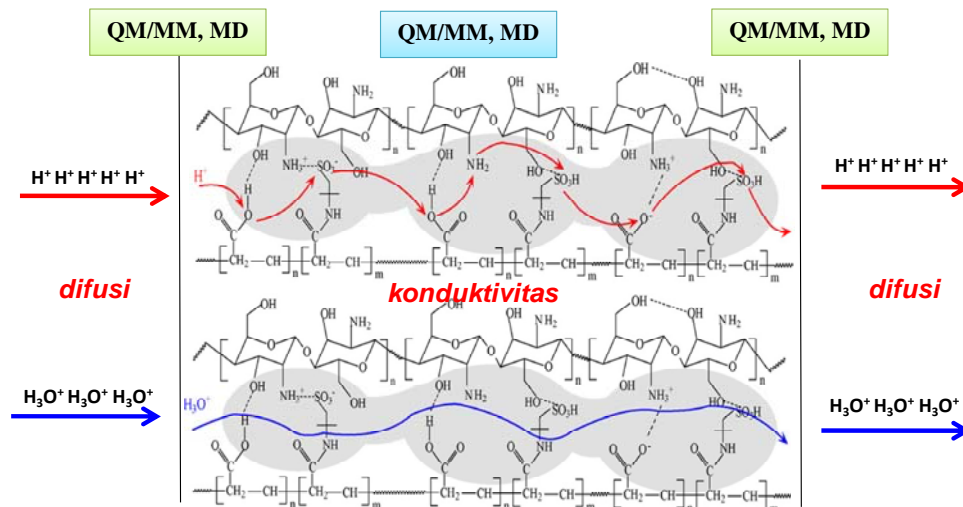
Kemudahan dalam penggunaan dan kesederhaan perintah-perintahnya tidak mengurangi kualitas kemampuan program ini, oleh karena itu program gnuplot mempunyai beberapa macam kemampuan, yaitu sebagai berikut:

- 1) Memplot deretan data *univariate* (misalnya *time series*).
- 2) Memplot suatu fungsi sederhana yang didefinisikan pengguna baik pada sistem koordinat Cartesian maupun polar.
- 3) *Scatter plot data bivariate* dengan pilihan *errorbar*.
- 4) Grafik batang.
- 5) Memplot permukaan 3-dimensi suatu fungsi seperti  $z = f(x,y)$  dengan beberapa pilihan.
- 6) *Scatter plot 3-dimensi data trivariate*.
- 7) Memplot 2- dan 3-dimensi suatu fungsi *parametric*.
- 8) Memplot data secara langsung dari tabel yang dihasilkan oleh aplikasi yang lain.
- 9) Memplot berulang pada suatu variasi devais grafik yang lain.

### **3.2. Penentuan Model untuk Perhitungan QM/MM dan Simulasi MD**

Pada penelitian ini dilakukan pemodelan mekanisme transpor proton dalam membran komposit kitosan dan asam fosfotungstat (CS/PWA) untuk aplikasi sistem DMFC. Membran komposit CS/PWA difungsikan sebagai membran konduksi proton dalam sistem DMFC. Pada model membran komposit CS/PWA diamati transpor proton yang terjadi di dalamnya dan dihitung nilai konduktivitas proton tersebut. Tahapan penelitian dimulai dari membangun model, selanjutnya perhitungan energi model menggunakan metode QM/MM dan simulasi MD untuk mengamati mekanisme transpor proton dalam model. Model untuk perhitungan QM/MM dibuat berdasarkan asumsi pemodelan mekanisme transpor proton mulai dari transporasi proton dalam air, membran polimer CS

sampai membran komposit CS/PWA, seperti pada Gambar 3.1. Pemodelan tersebut dibuat sesuai asumsi perubahan setiap *step*-nya. Perhitungan QM/MM perlu dilakukan pada model mekanisme transpor proton dalam membran CS dan membran CS/PWA untuk mengetahui pengaruh modifikasi CS dan PWA terhadap mekanisme proton.



Gambar 3.1. Asumsi perhitungan QM/MM dan simulasi MD dimodifikasi dari mekanisme transpor proton yang diusulkan oleh Jiang dkk. (2008).

Model membran CS dan CS/PWA yang digunakan dalam penelitian ini adalah fragmen dari molekul polimer CS dan molekul PWA. Asumsi fragmentasi dilakukan pada bagian molekul yang diduga berinteraksi langsung pada mekanisme transpor proton. Fragmentasi tersebut dilakukan dengan merujuk pada interaksi permukaan senyawa penyusun membran yang diusulkan oleh Permana (2015) pada Gambar 2.12, namun dibatasi pada interaksi antara CS dan PWA saja. Model membran CS dan CS/PWA yang digunakan pada perhitungan QM/MM dan simulasi MD berada dalam kondisi terhidrasi, hal ini dilakukan sesuai dengan penelitian Devanathan dkk. (2013) yang menyatakan bahwa konduktivitas membran terhidrasi lebih tinggi daripada membran kering. Proton ( $H^+$ ) yang digunakan pada penelitian ini berupa ion hidronium ( $H_3O^+$ ), sesuai dengan model proton yang dilaporkan oleh Wehmeyer dkk., (2013) dan Devanathan dkk., (2013), yakni proton terlarut, bukan proton tunggal.

Adapun model mekanisme transpor proton dalam membran CS untuk perhitungan energi menggunakan metode QM/MM sebagai berikut (keterangan simbol dalam model: — ikatan kimia memanjang sebelum terjadinya transpor proton, - ikatan kimia dengan panjang normal):

1) Model A :  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{H}_2\text{O}$ .

Satu ion hidronium dan satu molekul air, dengan posisi ion hidronium di sebelah kiri molekul air.

2) Model B :  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}^+ \text{H}_2\text{O}$ .

Satu ion hidronium dan satu molekul air, dengan kondisi ikatan O-H dari ion hidronium memanjang, sehingga proton ( $\text{H}^+$ ) mendekati molekul air di sebelah kanannya.

3) Model C :  $\text{H}_2\text{O} \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ .

Satu molekul air dan satu ion hidronium, dengan kondisi ion  $\text{H}^+$  baru saja menempel ke molekul air di sebelah kanan membentuk ion hidronium, sehingga ikatan O-H masih memanjang.

4) Model D :  $\text{H}_2\text{O} \text{H}_3\text{O}^+$ .

Satu molekul air dan satu ion hidronium, dengan posisi ion hidronium di sebelah kanan molekul air.

5) Model E :  $\text{H}_2\text{O} \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$ .

Satu molekul air (di sisi kiri) dan satu ion hidronium (di sisi kanan), dengan kondisi ikatan O-H dari ion hidronium memanjang ke kanan.

6) Model  $\text{F}_{\text{CS}}$ :  $\text{H}_2\text{O} \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$  (Fragmen CS)  $\text{H}_2\text{O} \text{H}_2\text{O}$ .

Satu molekul air dan satu ion hidronium (diperoleh dari model E) didekatkan dengan satu fragmen CS serta ditambah dimer air sebagai perlakuan hidrasi pada membran CS. Ikatan O-H dari ion hidronium memanjang ke kanan mendekati atom N dari gugus amina CS, sehingga atom H dari ion hidronium membentuk ikatan hidrogen dengan atom N pada fragmen CS.

7) Model  $\text{G}_{\text{CS}}$ :  $\text{H}_2\text{O} \text{H}_2\text{O} \text{H}^+$ -(Fragmen CS)  $\text{H}_2\text{O} \text{H}_2\text{O}$ .

Dua molekul air, satu fragmen CS dengan kondisi gugus amina terprotonasi (proton telah menempel pada gugus amina dari CS), dan dimer air.

Model mekanisme transpor proton pada membran komposit CS/PWA untuk perhitungan QM/MM sebagai berikut:

1) Model A, B, C dan D yang digunakan sama dengan model A, B, C dan D pada membran CS.

2) Model  $F_{CS/PWA}$  :  $H_2O \ H_2O - H^+$  (Fragmen CS/PWA)  $H_2O \ H_2O$ .

Satu molekul air dan satu ion hidronium (diperoleh dari model E) didekatkan dengan satu fragmen CS/PWA serta ditambah dimer air sebagai perlakuan hidrasi pada membran CS/PWA. Ikatan O-H dari ion hidronium memanjang ke kanan mendekati atom N dari gugus amina CS, sehingga atom H dari ion hidronium membentuk ikatan hidrogen dengan atom N pada fragmen CS/PWA.

3) Model  $G_{CS/PWA}$  :  $H_2O \ H_2O \ H^+$ -(Fragmen CS/PWA)  $H_2O \ H_2O$ .

Dua molekul air, satu fragmen CS/PWA dengan kondisi gugus amina terprotonasi (proton telah menempel pada gugus amina dari CS), dan dimer air.

4) Model  $H_{CS/PWA}$  :  $H_2O \ H_2O$  (Fragmen CS  $- H^+$ /PWA)  $H_2O \ H_2O$ .

Dua molekul air, fragmen CS/PWA dengan kondisi proton ( $H^+$ ) yang menempel pada gugus amina dari CS pada fragmen CS/PWA memanjang mendekati atom O dari PWA pada fragmen CS/PWA, dan dimer air.

5) Model  $I_{CS/PWA}$  :  $H_2O \ H_2O$  Fragmen CS/PWA- $H^+$   $H_2O \ H_2O$ .

Dua molekul air, fragmen CS/PWA dengan kondisi proton ( $H^+$ ) telah menempel pada atom O dari PWA pada fragmen CS/PWA, dan dimer air.

Jika hasil perhitungan energi QM/MM pada model mekanisme transpor proton kedua membran di atas menghasilkan rasionalitas mekanisme proton, maka dari model tersebut dibangun model untuk simulasi MD. Berikut merupakan asumsi model yang digunakan dalam simulasi MD, meliputi:

1) Model MD 1 (M1) : satu ion hidronium dan satu molekul air (ion Zundel).

2) Model MD 2 (M2) : satu ion hidronium, satu molekul air, fragmen CS dan dimer air.

3) Model MD 3 (M3) : satu ion hidronium, satu molekul air, fragmen CS/PWA dan dimer air.

Perhitungan nilai konduktivitas proton pada penelitian ini diwakili oleh model-model berikut:

- 1) Konduktivitas proton dalam air diwakili oleh transpor proton pada model M1 : satu ion hidronium dan satu molekul air (ion Zundel).
- 2) Konduktivitas proton dalam fragmen CS diwakili oleh model M2-conductivity: satu ion hidronium, fragmen CS dan dimer air.
- 3) Konduktivitas proton dalam fragmen CS/PWA diwakili oleh model M3-conductivity: fragmen CS dengan kondisi amina terprotonasi yang berinteraksi elektrostatik dengan fragmen PWA, dan dimer air.
- 4) Konduktivitas proton dalam membran komposit CS/PWA
- 5) Konduktivitas proton dalam model membran komposit CS/PWA untuk sistem DMFC

Model untuk perhitungan transpor proton diwakili oleh model-model di atas, karena untuk mengamati nilai konduktivitas proton, hanya satu perubahan jarak ikatan yang diamati dalam satu simulasi.

### 3.3. Prosedur dan Teknik Pengolahan Data Perhitungan QM/MM

Tabel 3.1. Parameter Komputasi untuk Perhitungan QM/MM

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| <i>Nonbonded</i> Lennard Jones | Menyesuaikan dengan nilai <i>nonbonded</i> Lennard Jones tiap atom penyusun model   |
| <i>Functional</i>              | Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP)  |
| <i>Basis set</i>               | GTH dan GPW (Gaussian and Plane Wave), yakni <i>basis set</i> triple-zeta valence (TZV2P-GTH) untuk atom hidrogen, oksigen dan nitrogen, yang berarti bahwa tiga fungsi terkontraksi tiap orbital ditambah dua fungsi polarisasi dengan $l = l_{max} + 1$ . Sedangkan atom karbon dan tungsten menggunakan basis set double-zeta valence (DZVP-GTH), yang berarti bahwa dua fungsi terkontraksi tiap orbital ditambah satu fungsi polarisasi dengan $l = l_{max} + 1$ . |
| <i>Potential</i>               | Goedecker- Teter-Hutter (GTH)   |
| <i>Ensemble</i>                | NVT   |
| <i>Step</i>                    | 10  |
| <i>Time step</i>               | 0,5 fs  |
| Suhu                           | 353 K   |
| <i>Charge</i>                  | Menyesuaikan dengan nilai <i>charges</i> tiap atom penyusun model   |
| Volume sel                     | $(12 \times 12 \times 12) \text{ \AA}^3$  |



Perhitungan QM/MM dilakukan untuk menghitung energi model-model menggunakan program CP2K. Hasil energi perhitungan QM/MM masing-masing model tersebut dianalisis menggunakan Hukum Fundamental Termodinamika yakni gabungan dari Hukum Termodinamika ke-1 dan Hukum Termodinamika ke-2 sesuai persamaan (2.25) pada Bab 2. Dari persamaan (2.25) jelas bahwa untuk membuat  $\Delta G$  negatif sebaiknya  $\Delta H$  negatif (perubahan eksotermik) dan  $\Delta S$  positif. Pada perubahan di alam sistem mencoba mencapai entalpi terendah (atau energi terendah) dan entropi tertinggi, sehingga Hukum Fundamental Termodinamika yang digunakan untuk analisis energi dari hasil perhitungan QM/MM mengikuti prinsip "energi sistem mengarah ke energi yang lebih rendah (entalpi/ $\Delta H$  terendah) untuk mencapai geometri model yang lebih stabil (entropi/ $\Delta S$  tertinggi)".

Model-model yang dijabarkan di atas dibangun menggunakan program Avogadro sesuai tahapan kerja pada Lampiran B.1. Pada saat model dibangun pengaturan parameter juga dilakukan, yakni jarak ikatan, sudut maupun dihedral yang diinginkan. Untuk perhitungan QM/MM, geometri awal model dioptimasi terlebih dahulu menggunakan program Avogadro sebelum dilakukan perhitungan QM/MM menggunakan program CP2K kemudian disimpan dalam ekstensi *.pdb* dan *.xyz*. *File .pdb* dan *.xyz* model dihasilkan dari program Avogadro berisi XYZ Cartesian topologi geometri model. *File .pdb* atau *.xyz* tersebut (dipilih salah satu) digunakan untuk mempersiapkan *input file* perhitungan QM/MM sesuai tahapan kerja pada Lampiran B.2. *File* yang dibutuhkan dalam perhitungan QM/MM meliputi: (1) *namasenyawa.inp*, (2) *gth\_basis\_set*, (3) *gth\_potential*, dan (4) *MM\_potential*. Penyusunan *input file* untuk perhitungan QM/MM ditunjukkan dalam Lampiran C.1. Parameter komputasi pada perhitungan QM/MM juga perlu diatur sebelum dilakukan *running* pada program CP2K. Parameter komputasi yang digunakan pada penelitian ini merujuk pada parameter yang digunakan dalam penelitian (VandeVondele dan Hutter, 2007) yang ditunjukkan pada Tabel 3.1. Susunan *input file* perhitungan QM/MM ditunjukkan pada Lampiran C.1. Pada lampiran tersebut, interaksi van der Waals (vdW) antar molekul penyusun membran disajikan oleh parameter *nonbonded* Lennard Jones (LJ) yang di kenal

dengan potensial Lennard-Jones (LJ) yang nilainya menyesuaikan nilai epsilon dan sigma atom penyusun model.

Perhitungan QM/MM menghasilkan *file* berekstensi *.ener*, *.xyz* dan *.out*. *File .ener* berisi data *trajectory* energi potensial, energi kinetik, *conserved quantity* (jumlah energi kinetik dan energi potensial pada partikel) setiap perubahan waktu (*femtosecond*, fs) dan waktu simulasi (*fs*), sedangkan *file .xyz* berisi perubahan posisi atom dalam format koordinat Cartesian XYZ (angstrom) tiap perubahan waktu (*fs*). *File* berekstensi *.out* berisi rincian data energi total QM/MM (a.u). Hasil dari perhitungan QM/MM diplot pada grafik permukaan energi potensial satu dimensi (*potential energy surface, PES*) untuk menghitung entalpi reaksi dari model-model yang diusulkan dalam perhitungan QM/MM. Hasil tersebut digunakan untuk memastikan rasionalitas mekanisme transpor proton pada tiap model. Jika perhitungan energi QM/MM pada model menghasilkan entalpi reaksi negatif, maka model rasional terjadi dan selanjutnya dapat disimulasi dinamika molekularnya menggunakan simulasi MD.

### 3.4. Prosedur dan Teknik Pengolahan Data Simulasi MD

Simulasi MD dilakukan untuk mengamati mekanisme transpor proton pada model membran. Simulasi MD dalam program CP2K melibatkan *classical nuclear dynamic* dengan *force* yang diperoleh dari tiap langkah penyelesaian persamaan Schrödinger untuk elektron menggunakan DFT dengan pendekatan campuran fungsi gelombang Gaussian dan Plane-Wave (GPW). Seperti perhitungan QM/MM, geometri model awal yang digunakan dalam simulasi MD juga dihasilkan dari program Avogadro sesuai tahapan pada Lampiran B.1.

Geometri awal untuk simulasi MD tidak perlu dilakukan optimasi geometri atau tidak mencapai energi minimum model, sehingga dinamika ikatan (*dynamics bond*) dapat terjadi. Dari *file* berekstensi *.xyz* yang dihasilkan dari program Avogadro digunakan sebagai bagian dari penyusunan *input file* sesuai dengan Lampiran C.2. Dalam *input file* MD terdapat perintah optimasi geometri, sehingga pada simulasi MD ini tetap dilakukan optimasi geometri pada struktur model sampai batas terjadinya dinamika ikatan. Skema kerja *running* simulasi MD dilakukan mengikuti pada Lampiran B.3 dan susunan *input file* disesuaikan

dengan Lampiran C.2. Adapun pengaturan parameter komputasi yang dilakukan untuk simulasi AIMD ditunjukkan pada Tabel 3.2.

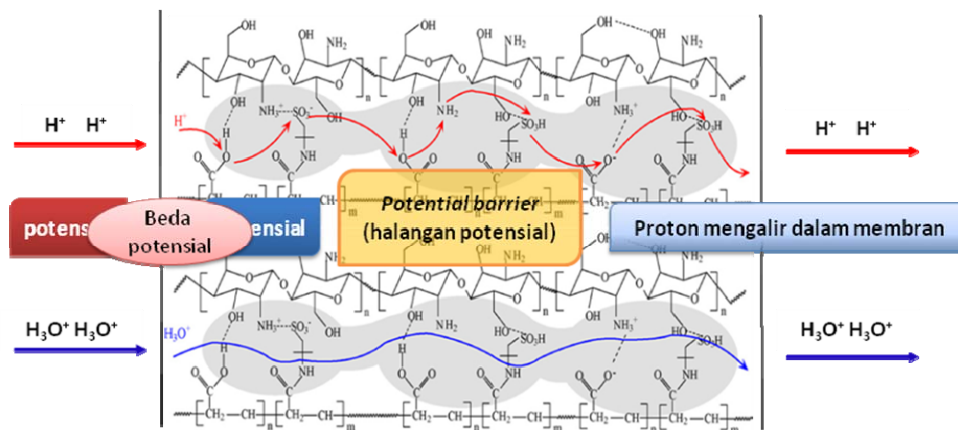
Tabel 3.2. Parameter Komputasi untuk Simulasi *Ab Initio Molecular Dynamics* (AIMD)

| Parameter                                 |   | Referensi   |
|---|---|---|
| Suhu                                      | 353 K (menyesuaikan dengan suhu yang digunakan pada penelitian eksperimen)  | Cui dkk. (2007);<br>Suharini (2015)   |
| <i>Ensemble</i>                           | NVT ( <i>number of atom, volume dan temperature</i> ) konstan   | Devanathan dkk. (2013);<br>Wehmeyer dkk. (2013)   |
| <i>Pseudopotential</i>                    | GTH   | Devanathan dkk. (2013);<br>Wehmeyer dkk. (2013)   |
| <i>Functional</i>                         | PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)  | Devanathan dkk. (2013)  |
| <i>Basis set</i>                          | GTH dan GPW (Gaussian and Plane Wave), yakni <i>basis set</i> DZVP-GTH untuk seluruh atom penyusun molekul model. | Wehmeyer dkk. (2013)  |
| <i>Boundary condition</i> (kondisi batas) | 0.5 fs  | Devanathan dkk. (2013)  |
| <i>Thermostat type</i>                    | GLE   | <a href="http://epfl-cosmo.github.io/gle4md/index.html?page=matrix&amp;kind=optimal&amp;tgt=kv&amp;range=4-4&amp;w0=40&amp;uw0=cm1&amp;outmode=cp2k&amp;aunits=ps">http://epfl-cosmo.github.io/gle4md/index.html?page=matrix&amp;kind=optimal&amp;tgt=kv&amp;range=4-4&amp;w0=40&amp;uw0=cm1&amp;outmode=cp2k&amp;aunits=ps</a> |
| Volume sel                                | (12.42 x 12.42 x 12.42) Å <sup>3</sup>  | <a href="https://www.cp2k.org/exercises:2015_pitt:aimd">https://www.cp2k.org/exercises:2015_pitt:aimd</a>   |

Pada penelitian ini digunakan parameter tipe termostat GLE yang diambil dari sebuah situs resmi GLE *for MD*. Situs tersebut menyediakan kumpulan *tools* untuk menyederhanakan penggunaan *colored-noise* termostat yang digeneralisasikan persamaan Langevin pada simulasi MD. *Colored-noise thermostat* dapat digunakan untuk meningkatkan *canonical sampling*, khususnya dalam kasus-kasus sulit seperti *path integral dynamics*, untuk menampilkan suhu konstan MD dalam CPMD, mengontrol resonansi di beberapa *time step dynamics*, menyertakan efek kuantum nuklir di sebagian kecil dari *the cost of a path-integrals simulation*, menghitung distribusi momentum partikel, selektif

merangsang beberapa mode normal, dan sejumlah aplikasi lain yang belum ditemukan pada simulasi MD.

Simulasi MD menghasilkan file berekstensi *.ener*, *.xyz* dan *.out*. sama dengan perhitungan QM/MM, namun pada hasil MD digunakan *step* yang besar sehingga terjadi dinamika ikatan. Hasil simulasi MD menunjukkan data energi potensial, kinetik dan *constrain* dari model. Hasil simulasi MD juga diplot menggunakan PES agar halangan potensial yang harus dilewati oleh proton saat bertransfer dalam membran dapat dihitung, seperti logika terjadinya transpor proton yang diperlihatkan pada Gambar 3.2. Dari data pada *file* berekstensi *.xyz* ini juga dapat diamati kemungkinan mekanisme transpor proton dalam membran. Pengamatan tersebut dilakukan pada atom yang ingin diamati perpindahannya, dalam penelitian ini adalah ion  $H^+$ . Data *trajectory* energi dan topologi XYZ dalam *file* berekstensi *.xyz* akan divisualisasi menggunakan program VMD agar dapat diamati hasil simulasi dinamika molekulernya. Simulasi MD dilakukan sesuai dengan skema kerja pada Lampiran B.4 dengan menyesuaikan parameter visualisasi dinamik yang disebutkan dalam lampiran tersebut.



Gambar 3.2. Usulan logika terjadinya transpor proton dimodifikasi dari Jiang dkk. (2008).

*Umbrella sampling* diterapkan pada teknik pengambilan data hasil simulasi MD untuk memperoleh profil energi potensial (Ivchenko dkk., 2014) pada reaksi transpor proton dalam model. *Umbrella sampling* digunakan untuk pengambilan sampel dari sistem yang telah mencapai kesetimbangan. Pada implementasi *umbrella sampling*, reaksi koordinat tidak dibatasi, tetapi hanya

ditahan atau diitarik untuk nilai target bias potensial, karena ruang momentum penuh sampel. *Umbrella sampling* digunakan untuk mensimulasi proses dan menentukan halangan potensial transpor proton yang sesuai.

Hasil visualisasi simulasi MD menunjukkan atom atau ion yang berpindah melalui pengamatan perubahan jarak dua atom tertentu. Data perubahan jarak dua atom, volume sel ABC, dan suhu digunakan sebagai data untuk perhitungan nilai konduktivitas proton. Menurut Chavez dkk. (2005) perhitungan nilai konduktivitas proton dapat dihitung menggunakan Persamaan Einstein (3.1) karena persamaan (3.1) ini menunjukkan konduktivitas elektrik proton ( $\sigma$ ) :

$$\sigma = \frac{e^2}{6tVkT} \left( \underbrace{\sum_i z_i^2 \langle \|R_i(t) - R_i(0)\|^2 \rangle}_{\text{Hubungan pertama}} + 2 \underbrace{\sum_{k>l} z_k z_l \langle \|R_k(t) - R_k(0)\| \|R_l(t) - R_l(0)\| \rangle}_{\text{Hubungan kedua}} \right) \quad (3.1)$$

Keterangan:

$e$  = *elemental charge*,  $t$  = waktu observasi,  $V$ = volume sel,  $k$  = konstanta Boltzman,  $T$ = suhu,  $z_i$  = muatan total dalam unit  $e$  untuk difusi ion dengan vektor posisi pusat-massa atom adalah  $R_i$  . Hubungan pertama pada sisi kanan adalah jumlah muatan-tertimbang (*charge-weighted*) setiap ion berarti perpindahan persegi, dan hubungan kedua adalah jumlah korelasi perpindahan ion menggambarkan interaksi antara ion yang berbeda. Pada penelitian ini hubungan kedua diabaikan, jadi perhitungan konduktivitas proton fokus pada hubungan pertama pada rumus (3.1). Hal tersebut dilakukan karena dalam penelitian ini yang diamati adalah konduktivitas elektrik dari proton saja, tidak ada konduktivitas elektrik ion lain yang diamati juga.

## **BAB 4**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Pada penelitian ini dilakukan pemodelan membran komposit dengan mengomplekskan kitosan (CS) dengan asam fosfotungstat (PWA) untuk sistem DMFC. Model membran komposit tersebut berfungsi sebagai membran konduksi proton, sehingga diamati mekanisme transpor proton yang terjadi di dalamnya. Model membran komposit berasal dari asumsi fragmentasi pada molekul membran. Fragmentasi dilakukan untuk menyederhanakan model membran, sehingga bagian membran yang terlibat adalah molekul yang diperkirakan berhubungan langsung dengan proton dalam mekanisme transpor proton. Mekanisme transpor proton yang mungkin terjadi dalam model membran komposit direplika secara minimal karena kemampuan komputer yang digunakan dalam penelitian ini tidak terlalu besar.

Tahapan kerja yang dilakukan pada penelitian ini mengikuti bagan konsep perhitungan dan simulasi pada Gambar A.1 Lampiran A. Adapun tahapan yang dilakukan adalah memodelkan membran berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, sehingga diperoleh asumsi model mekanisme transpor proton pada membran dalam sistem DMFC. Selanjutnya dilakukan perhitungan energi model menggunakan metode gabungan *Quantum Mechanics* (QM) dan *Molecular Mechanics* (MM) atau biasa dikenal dengan metode perhitungan QM/MM yang hasil perhitungannya diperoleh dari persamaan (2.16). Hasil perhitungan metode QM/MM dianalisis menggunakan prinsip “energi sistem mengarah ke energi yang lebih rendah (entalpi/ $\Delta H$  terendah) untuk mencapai geometri model yang lebih stabil (entropi/ $\Delta S$  terendah)” dari Hukum Fundamental Termodinamika pada persamaan (2.25). Analisis tersebut dilakukan untuk memastikan rasionalitas mekanisme transpor proton dalam model.

Model yang rasional disimulasi secara dinamika molekular (*Molecular Dynamics*, MD) untuk mengamati mekanisme transpor proton yang terjadi. Hasil simulasi MD divisualisasi menggunakan program VMD untuk mengamati perubahan koordinat proton, waktu simulasi dan energi yang menyertainya.

Perubahan koordinat proton diamati melalui representasi *dynamic bond* pada hasil visualisasi model. Selain itu, hasil dari simulasi MD juga digunakan untuk menghitung nilai konduktivitas proton dalam membran menggunakan persamaan (3.1).

#### 4.1 Penyusunan Komponen Dasar Model

Pembuatan model dalam penelitian ini menggunakan struktur molekul standar yang dihasilkan oleh program Avogadro. Struktur molekul standar dari program Avogadro adalah struktur molekul dengan pengaturan otomatis sesuai dengan *database* standar panjang ikatan, sudut ikatan, dan sudut dihedral setiap molekul dengan energi minimum yang tersimpan dalam program Avogadro. Model dibangun menggunakan program Avogadro sesuai skema kerja pada Gambar B.1 dalam Lampiran B.

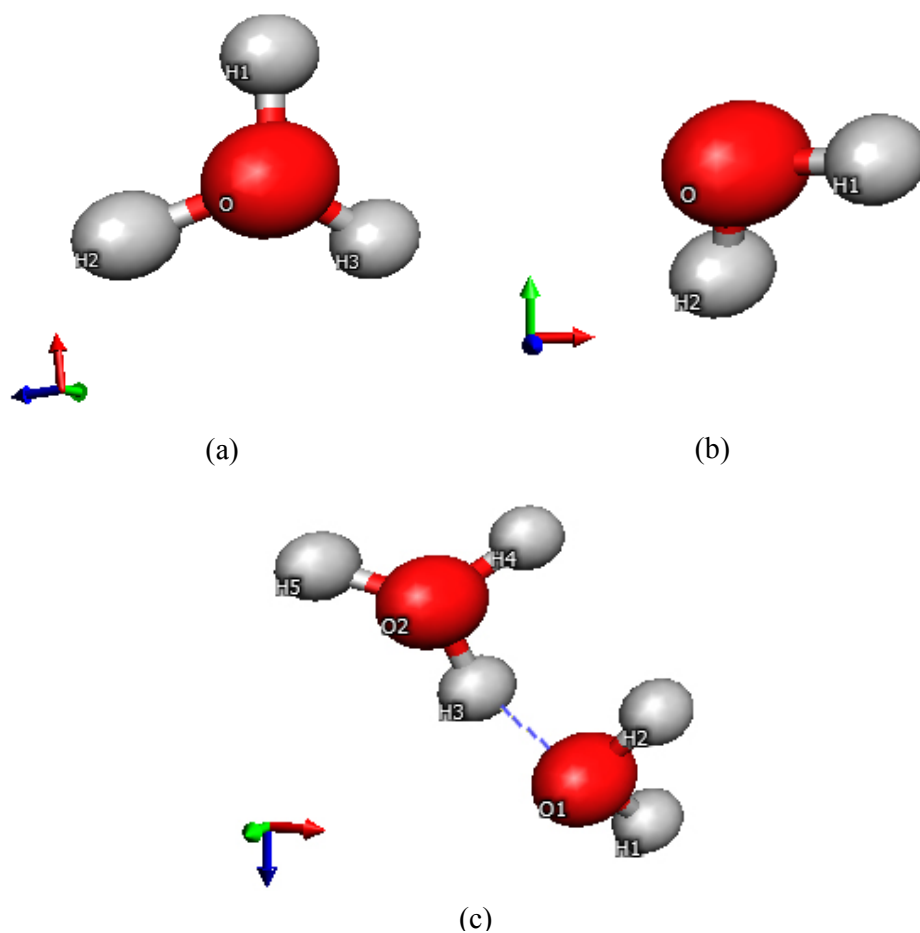
Model untuk perhitungan QM/MM dan simulasi MD dalam penelitian ini adalah model A, B, C, D, E, F<sub>CS</sub>, G<sub>CS</sub>, F<sub>CS/PWA</sub>, G<sub>CS/PWA</sub>, H<sub>CS/PWA</sub>, I<sub>CS/PWA</sub>, M<sub>MD</sub>, M1, M2, dan M3. Deskripsi dari keseluruhan model tersebut telah dijelaskan pada Bab 3 sub-bab 3.2. Dari model-model tersebut, dapat diklasifikasikan komponen dasar penyusun model terdiri dari: (a) ion hidronium, (b) satu molekul air, (c) ion zundel, (d) dua molekul air (*water cluster* dalam bentuk dimer), (e) fragmen membran CS, dan (f) fragmen membran CS/PWA.

##### 4.1.1. Model Ion Hidronium dan Molekul Air

Proton atau ion hidrogen ( $H^+$ ) memiliki kerapatan muatan tinggi yakni sebesar  $\sim 2 \times 10^{10} \text{ C m}^{-1}$  (lebih tinggi dibanding ion  $Na^+$ ), sehingga mudah terhidrasi dan tidak dapat dijumpai berada bebas dalam larutan (Chaplin, 2015a). Oleh karena itu proton yang digunakan dalam penelitian ini dalam kondisi terhidrasi, yakni berupa ion hidronium ( $H_3O^+$ ).

Ion hidronium merupakan bentuk awal dari hidrasi proton dengan energi Gibbs pembentukan sebesar -155,593 kkal/mol sesuai persamaan (4.1) (Chaplin, 2015). Harga energi Gibbs pembentukan ion hidronium negatif menunjukkan proton lebih stabil dalam bentuk ion hidronium daripada ion hidrogen. Dalam laporan Tohidian dkk., (2013) disebutkan bahwa proton ditransfer melalui PEM sebagian besar sebagai spesies air terlarut ( $H_3O^+$ ). Penelitian teoritis yang

dilakukan oleh Devanathan dkk. (2013) menyebutkan bahwa proton bereaksi dengan air di sekitar membentuk ion hidronium, kemudian ion hidronium bertranspor ke membran polimer nafion melalui mekanisme Hopping.



Gambar 4.1. Struktur standar 3 dimensi jenis Corey-Pauling-Koltun (CPK) model (a) ion hidronium dan (b) molekul air (c) ion zundel dari Program Avogadro (atom O : bola merah, atom H: bola putih, --- : ikatan hidrogen).

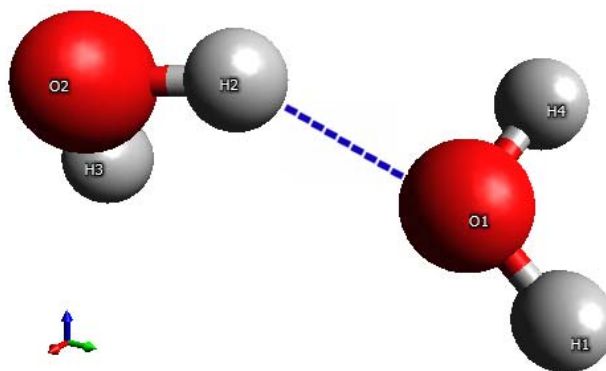
Model ion hidronium standar dari program Avogadro ditunjukkan pada Gambar 4.1 (a) dengan panjang ikatan antara atom O-H<sub>1</sub>, O-H<sub>2</sub> dan O-H<sub>3</sub> berturut-turut sebesar 0,970; 0,971 Å dan 0,982 Å. Sudut H<sub>1</sub>-O-H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-O-H<sub>3</sub> dan H<sub>1</sub>-O-H<sub>3</sub> berturut-turut sebesar 109,5°; 115,5° dan 123,1°. Panjang dan sudut ikatan tersebut mendekati nilai panjang dan sudut ikatan ion hidronium dalam penelitian



Chaplin (2015), yakni pada perhitungan fasa gas menunjukkan nilai panjang ketiga ikatan O-H sebesar 0,961 Å dan sudut H-O-H sebesar 114,7° dengan struktur molekul berbentuk piramida trigonal rata.

Model dasar selanjutnya adalah molekul air. Model molekul air standar dari program Avogadro ditunjukkan pada Gambar 4.1 (b). Model tersebut memiliki panjang ikatan O-H<sub>1</sub> dan O-H<sub>2</sub> yang sama besar, yakni 0,970 Å dan sudut H<sub>1</sub>-O-H<sub>2</sub> sebesar 109,5°. Sedangkan dalam penelitian eksperimen yang dilakukan Hasted (1972), molekul air pada fasa gas menunjukkan panjang ikatan O-H dan sudut ikatan H-O-H berturut-turut sebesar 0,957 Å dan 104,5°.

Satu ion hidronium Gambar 4.1 (a) dan satu molekul air Gambar 4.1 (b) didekatkan jaraknya membentuk model ion zundel (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) pada Gambar 4.1 (c). Dalam model ion zundel, atom H dari ion hidronium dan atom O dari molekul air berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen sepanjang 1,450 Å. Ion hidronium dan molekul air pada ion zundel masing-masing memiliki panjang dan sudut ikatan sama dengan ion hidronium dan molekul air pada Gambar 4.1 (a) dan (b) dengan sudut H<sub>2</sub>-O<sub>1</sub>---H<sub>3</sub> sebesar 100,5 Å. Penggunaan ion zundel dalam penelitian ini didasarkan pada perlunya *step* transportasi proton dalam air sebelum menuju ke membran. Ion zundel dipilih karena ion hidronium dalam air cair tersolvasi dalam bentuk ideal H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, dan mekanisme transpor proton diyakini melibatkan antar-konversi struktur solvasi ini, yakni *Zundel to Zundel* (Z-Z) (Cukierman, 2006).

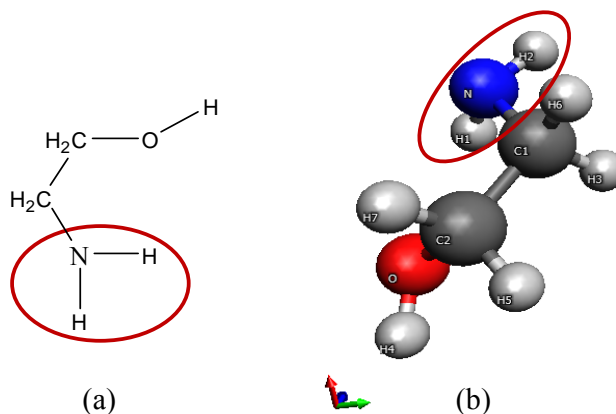


Gambar 4.2. Struktur standar 3 dimensi jenis CPK model dimer air dari Program Avogadro (atom O: bola merah, atom H: bola putih, --- : ikatan hidrogen).

Model fragmen membran CS dan CS/PWA dalam penelitian ini dikondisikan mengalami hidrasi, karena proton bergerak melewati membran dalam kondisi terhidrasi (Jiang dkk., 2008). Dua molekul air digunakan sebagai perlakuan hidrasi pada model fragmen CS dan CS/PWA. Hidrasi biasa dilakukan dengan penambahan *water cluster* (Devanathan dkk., 2013). Pada penelitian ini, membran hanya diwakili oleh fragmennya saja sehingga *water cluster* paling sederhana yang digunakan yakni dimer air ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> (Ludwig, 2001). Model dimer air pada Gambar 4.2 dibangun menggunakan dua model air dari Gambar 4.1(b) yang berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen. Panjang ikatan hidrogen  $\text{H}_2\cdots\text{O}_1$  dan sudut ( $\text{O}_1\text{-H}_2\cdots\text{O}_2$ ) berturut-turut sebesar 1,754 Å dan 150,3°.

#### 4.1.2. Model Fragmen Kitosan

Kitosan (CS) merupakan senyawa organik jenis polikation, sehingga sangat cocok sebagai material dasar pembuatan membran kompleks polielektrolit (PEC) (Yi dkk., 2005). Dari struktur CS pada Gambar 2.7 dilakukan fragmentasi struktur, sehingga didapatkan model membran yang diperkirakan berinteraksi langsung dengan proton dan gugus fungsi molekul PWA yang dikompositkan pada matriks CS.



Gambar 4.3. Struktur fragmen CS (a) sketsa 2 dimensi dan (b) 3 dimensi hasil standar Program Avogadro, (atom oksigen: bola merah, atom hidrogen: bola putih, atom karbon: bola abu-abu, dan atom nitrogen: bola biru tua).

Hasil fragmentasi CS pada Gambar 4.3 (a) dan (b) memiliki rumus molekul  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ . Fragmentasi tersebut disesuaikan dengan hasil penelitian Permana (2015) pada Gambar 2.11. Dalam penelitiannya, Permana

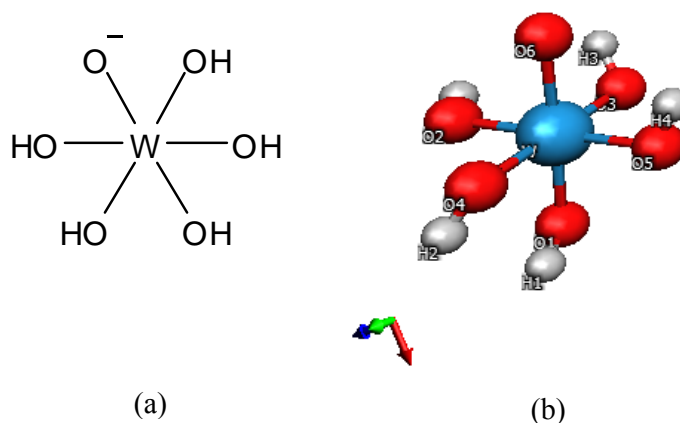
(2015) menyebutkan bahwa gugus fungsi amina (-NH<sub>2</sub>) berinteraksi elektrostatis dengan proton karena proton bersifat lebih asam. Gugus amina pada Gambar 4.3 (a) dan (b) ditunjukkan dengan tanda elips merah. Rantai karbon dan gugus hidroksil dari CS (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-H) dilibatkan dalam fragmentasi CS untuk mewakili sisi hidrofobik dan hidrofilik membran CS (Tripathi dan Shahi, 2011).

Tabel 4.1. Panjang dan Sudut Ikatan dalam Struktur Fragmen CS Standar Program Avogadro.

| Ikatan                         | Panjang Ikatan (Å) | Sudut Ikatan                                   |  | Besarnya Sudut Ikatan (°) |       |
|--------------------------------|--------------------|--|--|---------------------------|-------|
|                                |                    | 1  | 2  | 1                         | 2     |
| O-H <sub>4</sub>               | 0,993              | H <sub>4</sub> -O-C <sub>2</sub>               | H <sub>3</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>6</sub> | 46,2                      | 107,9 |
| O-C <sub>2</sub>               | 1,435              | O-C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>               | H <sub>1</sub> -N-C <sub>1</sub>               | 110,6                     | 103,5 |
| C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub> | 1,096              | H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> -H <sub>7</sub> | H <sub>2</sub> -N-C <sub>1</sub>               | 108,8                     | 106,3 |
| C <sub>2</sub> -H <sub>7</sub> | 1,094              | H <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> | H <sub>1</sub> -N-H <sub>2</sub>               | 111,0                     | 103,6 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> | 1,533              | O-C <sub>2</sub> -H <sub>5</sub>               |  | 109,5                     |       |
| C <sub>1</sub> -N              | 1,481              | H <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> |  | 110,3                     |       |
| C <sub>1</sub> -H <sub>3</sub> | 1,096              | C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -N              |  | 111,6                     |       |
| C <sub>1</sub> -H <sub>6</sub> | 1,094              | C <sub>2</sub> -C <sub>1</sub> -H <sub>6</sub> |  | 109,2                     |       |
| N-H <sub>1</sub>               | 1,029              | N-C <sub>1</sub> -H <sub>3</sub>               |  | 107,7                     |       |
| N-H <sub>2</sub>               | 1,027              | N-C <sub>1</sub> -H <sub>6</sub>               |  | 109,6                     |       |

Pada Tabel 4.1 ditunjukkan panjang dan sudut ikatan struktur fragmen CS standar yang dihasilkan dari program Avogadro. Nilai panjang dan sudut ikatan tersebut digunakan sebagai acuan pembuatan fragmen CS pada model yang di dalamnya terdapat fragmen CS.

#### 4.1.3. Model Fragmen Kitosan-Asam Fosfatungstat



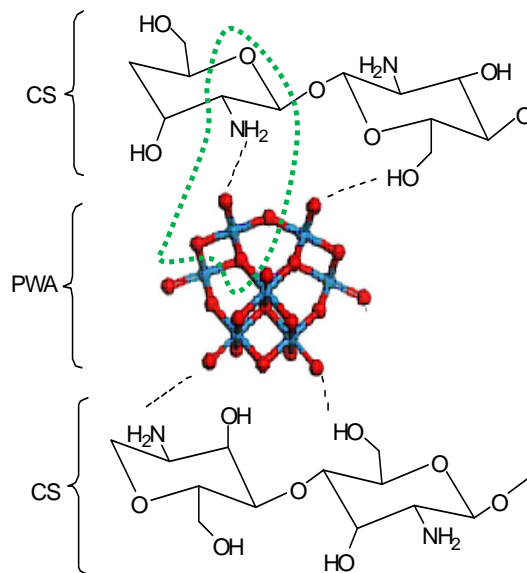
Gambar 4.4. Struktur fragmen PWA (a) sketsa 2 dimensi dan (b) 3 dimensi hasil standar Program Avogadro (atom oksigen : bola merah, atom hidrogen : bola putih, dan atom tungsten : bola biru muda).

Asam fosfotungstat (PWA) merupakan senyawa anorganik dengan struktur diskrit unik yang dapat digambarkan oleh struktur primer tipe unit Keggin (*Keggin unit*, KU) (Keggin, 1989). Tipe KU yaitu heteropolianion  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  dan struktur sekunder yaitu perakitan tiga dimensi dari heteropolianion dengan kation lawan (proton) menjadi  $H_3PW_{12}O_{40}$  (Misono, 2001). KU ini terdiri dari tetrahedron  $PO_4$  pusat yang dikelilingi empat *set*  $W_3O_{13}$  berikatan bersama melalui empat atom oksigen seperti diperlihatkan pada Gambar 2.8. PWA memiliki geometri Keggin yang tidak seluruhnya berinteraksi dengan fragmen CS.

Tabel 4.2. Panjang dan Sudut Ikatan dalam Struktur Fragmen PWA Standar Program Avogadro.

| Ikatan                         | Panjang Ikatan (Å) | Sudut 1                           | Sudut 2                          | Besar Sudut (°) |         |
|--------------------------------|--------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|---------|
|                                |                    |                                   |                                  | Sudut 1         | Sudut 2 |
| O <sub>1</sub> -H <sub>1</sub> | 0,990              | H <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> -W | O <sub>6</sub> -W-O <sub>5</sub> | 107,0           | 88,8    |
| O <sub>1</sub> -W              | 2,005              | O <sub>1</sub> -W-O <sub>4</sub>  | O <sub>6</sub> -W-O <sub>4</sub> | 89,7            | 89,5    |
| O <sub>2</sub> -H <sub>5</sub> | 0,858              | H <sub>5</sub> -O <sub>2</sub> -W | O <sub>2</sub> -W-O <sub>2</sub> | 123,0           | 91,9    |
| O <sub>2</sub> -W              | 1,997              | O <sub>1</sub> -W-O <sub>2</sub>  | O <sub>2</sub> -W-O <sub>3</sub> | 87,7            | 88,0    |
| O <sub>3</sub> -H <sub>3</sub> | 0,991              | H <sub>3</sub> -O <sub>3</sub> -W | O <sub>3</sub> -W-O <sub>5</sub> | 104,9           | 91,7    |
| O <sub>3</sub> -W              | 2,001              | O <sub>1</sub> -W-O <sub>3</sub>  | O <sub>5</sub> -W-O <sub>4</sub> | 90,3            | 88,3    |
| O <sub>5</sub> -W              | 2,020              | H <sub>2</sub> -O <sub>4</sub> -W |                                  | 109,0           |         |
| O <sub>5</sub> -H <sub>4</sub> | 0,969              | O <sub>1</sub> -W-O <sub>5</sub>  |                                  | 92,4            |         |
| O <sub>4</sub> -W              | 2,012              | H <sub>4</sub> -O <sub>5</sub> -W |                                  | 109,5           |         |
| O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> | 0,987              | O <sub>6</sub> -W-O <sub>2</sub>  |                                  | 91,0            |         |
| O <sub>6</sub> -W              | 2,011              | O <sub>6</sub> -W-O <sub>3</sub>  |                                  | 90,5            |         |

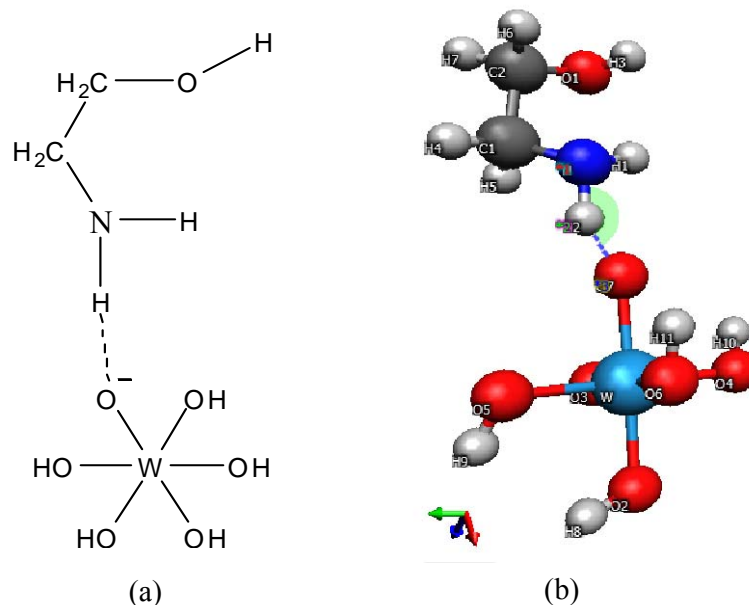
Berdasarkan uraian tentang struktur PWA pada Bab 2 sub-bab 2.7.2, yakni jembatan (W-O<sub>b</sub>-W) dan oksigen terminal/akhir mampu berinteraksi dengan proton dan molekul air (Tohidian dkk., 2013) dihasilkan fragmentasi PWA pada Gambar 4.4 (a) dan (b). Frgamen PWA memiliki rumus molekul  $WO_6H_6^-$ . Pemilihan fragmentasi PWA berupa ion  $WO_6H_6^-$  tersebut dilakukan karena polikation dari matriks polimer memerlukan polianion dari struktur PWA untuk berinteraksi elektrostatis. Penelitian Tohidian dkk. (2013) menyebutkan bahwa interaksi elektrostatis antara gugus amina terprotonasi dari CS dan permukaan *nanoclay* bermuatan negatif adalah penyebab difusi kitosan dan penggantian/pertukaran untuk kation interlayer di struktur montmorillonit (atau Organik- montmorillonit). Pada Tabel 4.2 ditunjukkan panjang dan sudut ikatan dari struktur fragmen PWA standar yang dihasilkan dari program Avogadro.



Gambar 4.5. Sketsa Fragmentasi CS/PWA berdasarkan interaksi membran CS/PWA-MMT/Silan yang diusulkan Permana (2015) (atom oksigen : bola merah, atom hidrogen : bola putih, dan atom tungsten : bola biru muda).

Berdasarkan hasil fragmentasi CS dan PWA di atas, maka dapat dibuat fragmen membran CS/PWA yang merupakan hasil modifikasi fragmen CS dan fragmen PWA. Fragmentasi CS/PWA dibuat berdasarkan interaksi CS/PWA pada interaksi CS/PWA-MMT/Silan yang diusulkan Permana (2015) (Gambar 2.9 pada Bab 2 sub-bab 2.7.2). Sketsa fragmentasi CS/PWA ditunjukkan pada Gambar 4.5 dengan keterangan garis putus-putus berwarna hijau menunjukkan satu fragmen CS berinteraksi elektrostatis dengan satu fragmen PWA melalui ikatan hidrogen.

Bagian yang berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen adalah atom hidrogen dari gugus amina CS dengan atom oksigen dari fragmen PWA, sehingga diperoleh fragmen membran CS/PWA pada Gambar 4.6. Panjang dan sudut ikatan struktur fragmen membran CS/PWA standar yang dihasilkan dari program Avogadro sama dengan panjang ikatan dan sudut fragmen CS dan fragmen PWA pada Tabel 4.1 dan 4.2. Panjang ikatan hidrogen antara atom hidrogen dari gugus amina CS dengan atom oksigen dari fragmen PWA sebesar 1,309 Å dengan sudut H-N...O<sup>-</sup> (H-N pada amina CS dan -O<sup>-</sup> pada PWA) sebesar 150,5° (pada Gambar 4.6 (b) ditandai oleh *shading* berwarna hijau).



Gambar 4.6. Struktur fragmen membran CS/PWA (a) sketsa 2-dimensi dan (b) 3 dimensi hasil standar Program Avogadro (atom oksigen : bola merah, atom hidrogen : bola putih, atom karbon: bola abu-abu, atom nitrogen: bola biru tua dan atom tungsten : bola biru muda).

#### 4.2 Perhitungan QM/MM

Model untuk perhitungan QM/MM dibuat berdasarkan usulan pemodelan mekanisme transpor proton dalam membran polimer CS dan membran komposit CS/PWA, mulai dari transportasi proton dalam air sampai ke dalam kedua membran tersebut. Pemodelan tersebut dibuat sesuai asumsi mekanisme transpor proton setiap *step*-nya seperti dalam mekanisme Grotthuss pada Gambar 2.4 dan Gambar 2.5. Perhitungan energi model menggunakan metode QM/MM diawali dengan membangun sketsa dua dimensi model mekanisme transpor proton dalam membran CS dan membran CS/PWA. Selanjutnya dari sketsa tersebut dibangun model tiga dimensinya menggunakan program Avogadro sesuai skema kerja pada Gambar B.1.

Model tiga dimensi dioptimasi geometri menggunakan program Avogadro sehingga diperoleh model tiga dimensi setelah perlakuan optimasi geometri. Optimasi geometri dilakukan dengan medan gaya (*Force Field*, FF) jenis *Universidade Federal Fluminense* (UFF), karena medan gaya jenis ini dapat

digunakan untuk seluruh atom dalam tabel periodik (Lin dan Truhlar, 2005). Optimasi geometri dilakukan dengan metode "*steepest descent*" untuk mencapai konvergensi struktur dengan energi minimum ([http://avogadro.cc/wiki/AutoOptimization\\_Tool](http://avogadro.cc/wiki/AutoOptimization_Tool)) dan menghapus nilai jarak antar atom yang buruk (Zhang dan Xie, 2014).

Model yang telah dioptimasi geometri menggunakan program Avogadro disimpan dalam *file* berke ekstensi *.xyz* dan *.pdb*. *File* tersebut disiapkan sebagai geometri awal untuk penyusunan *file input* perhitungan QM/MM menggunakan program CP2K dengan mengikuti skema kerja pada Gambar B.2. Selanjutnya, parameter QM/MM yang perlu diatur adalah *nonbonded* Lennard Jones, *functional*, *basis set*, *potential*, *ensemble*, *step* dan *time step*, suhu, *charge*, *cell* ABC, indeks atom dalam model, *coordinate* diambil dari *file* geometri awal berke ekstensi *.xyz* hasil dari program Avogadro. Parameter komputasi dan susunan *file input* untuk perhitungan QM/MM yang digunakan dalam penelitian ini berturut-turut mengikuti Tabel 3.1 dan sub-bab C.1 pada Lampiran C.

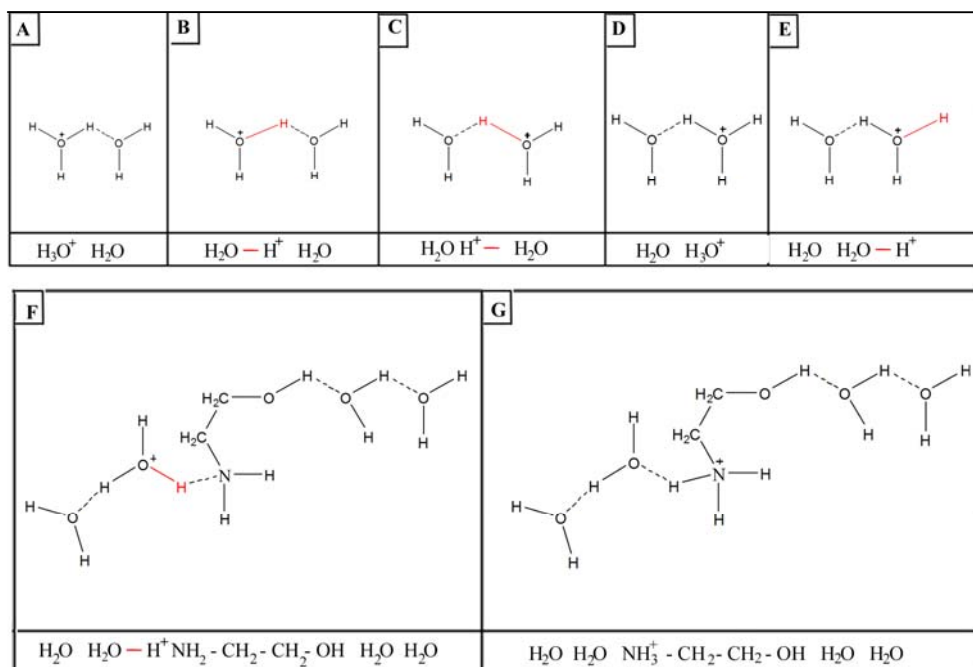
Perhitungan energi model dengan metode QM/MM merupakan suatu metode hibridisasi untuk saling melengkapi kekurangan QM maupun MM. Bagian yang penting dari sistem yang dikaji dihitung dengan metode QM, sedangkan bagian sistem yang tidak harus dijelaskan secara detail dihitung dengan metode MM. Jenis perhitungan ini cocok dengan model mekanisme proton dalam membran, dimana proton dan bagian fragmen membran yang terlibat langsung pada mekanisme transportasi proton dihitung dengan metode QM, sedangkan bagian lain membran dan perlakuan hidrasinya dihitung dengan metode MM. Pembagian sisi perhitungan tersebut dilakukan secara otomatis oleh Program CP2K yang konsepnya disesuaikan dengan ilustrasi perhitungan metode QM/MM pada Gambar 2.10.

Hasil perhitungan energi menggunakan metode QM/MM dianalisis menggunakan prinsip "energi sistem mengarah ke energi yang lebih rendah (entalpi/ $\Delta H$  terendah) untuk mencapai geometri model yang lebih stabil (entropi/ $\Delta S$  tertinggi)" dari Hukum Fundamental Termodinamika pada persamaan (2.25). Analisis tersebut dilakukan untuk memastikan rasionalitas mekanisme

transpor proton dalam model. Model yang rasional selanjutnya disimulasi dinamika molekularnya.

#### 4.2.1 Model dan Hasil Perhitungan QM/MM dalam Membran CS

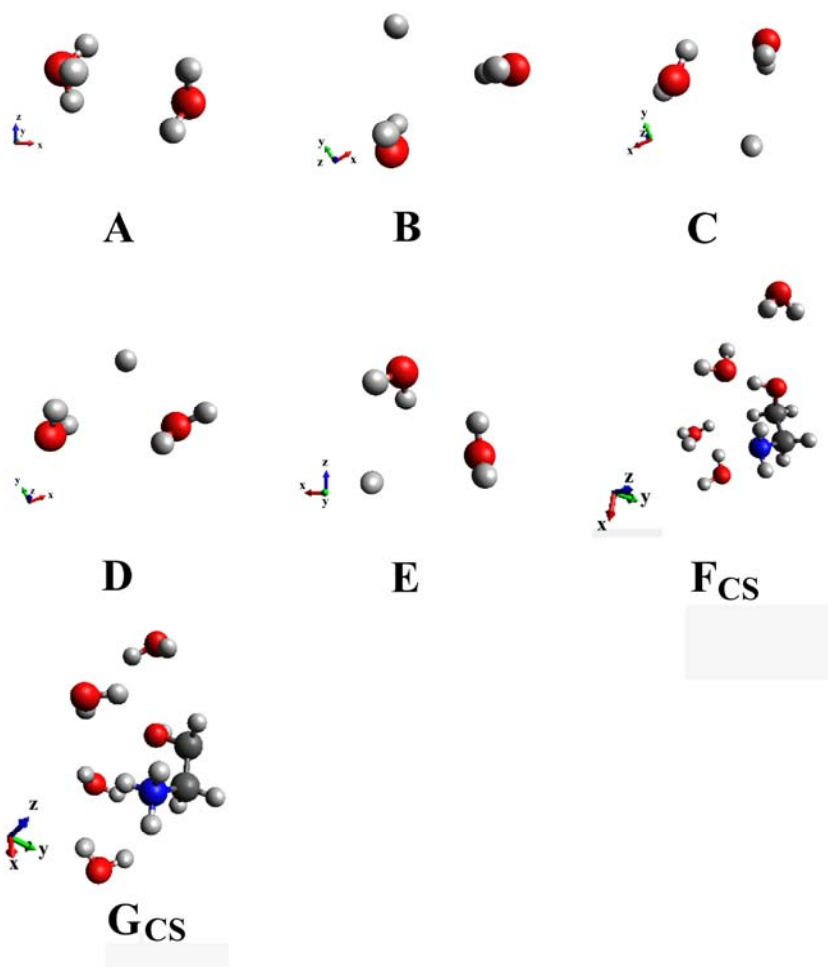
Deskripsi model mekanisme transpor proton dalam membran CS yang dihitung energinya menggunakan perhitungan QM/MM telah dijelaskan pada Bab 3 sub-bab 3.2. Model tersebut terdiri dari model A, B, C, D, E, F<sub>CS</sub>, dan G<sub>CS</sub> yang sketsa dua dimensinya ditunjukkan pada Gambar 4.7. Dari sketsa tersebut, nampak bahwa keseluruhan model memiliki hubungan berurutan, mulai dari model A menjadi B, B menjadi C, C menjadi D, D menjadi E, E menjadi F<sub>CS</sub>, dan F<sub>CS</sub> menjadi G<sub>CS</sub>. Model berurutan tersebut menggambarkan tahapan mekanisme transpor proton yang mungkin terjadi dalam membran CS. Sketsa dua dimensi model A sampai G<sub>CS</sub> dibangun berdasarkan komponen model dasar pada sub-bab 4.1. dan belum melibatkan panjang, sudut dan energi ikatan saat membangunnya.



Gambar 4.7. Sketsa dua dimensi model mekanisme transpor proton dalam membran CS untuk perhitungan QM/MM (keterangan: — ikatan kimia memanjang sebelum terjadinya transpor proton, --- ikatan hidrogen, Atom H berwarna merah menunjukkan proton yang bertranspor)



Model A terdiri dari satu ion hidronium dan satu molekul air, dengan posisi ion hidronium di sebelah kiri molekul air. Model B terdiri dari satu ion hidronium dan satu molekul air, dengan kondisi satu ikatan O-H dari ion hidronium memanjang, sehingga proton ( $H^+$ ) mendekati molekul air di sebelah kanannya. Model C merupakan kebalikan dari kondisi model B, yakni satu molekul air dan satu ion hidronium, dengan kondisi ion  $H^+$  baru saja menempel ke molekul air di sebelah kanan membentuk ion hidronium, sehingga satu ikatan O-H masih memanjang. Selanjutnya pada model D, satu ikatan O-H pada model C di atas memendek (kembali ukuran normal) untuk membentuk ion hidronium di sebelah kanan molekul air.



Gambar 4.8. Model tiga dimensi mekanisme transpor proton dalam membran CS setelah perlakuan optimasi geometri

Model E merupakan lanjutan dari model D dengan kondisi ikatan O-H ion hidronium (sisi kanan) mulai memanjang ke kanan. Model  $F_{CS}$  merupakan gabungan dari model E dengan fragmen CS, dimana satu ikatan O-H dari ion hidronium model E memanjang mendekati fragmen CS yang telah terhidrasi oleh dimer air. Oleh karena itu, atom H dari ion hidronium tersebut membentuk ikatan hidrogen dengan atom N pada fragmen CS. Sedangkan pada model  $G_{CS}$ , ikatan O-H dari ion hidronium model  $F_{CS}$  yang memanjang telah terikat pada atom nitrogen gugus amina fragmen CS, sehingga terbentuk amina terprotonasi ( $NH_3^+$ ). Muatan positif pada atom oksigen ion hidronium dan nitrogen gugus amina terprotonasi berturut-turut dalam model A sampai  $F_{CS}$  dan  $G_{CS}$ , disebabkan karena molekul-molekul tersebut kelebihan proton. Usulan model tersebut dibuat juga berdasarkan teori asam basa Bronsted-Lowry, yakni ion hidronium sebagai donor proton ke molekul yang lebih elektronegatif (Cukierman, 2006), dan

Model A sampai  $G_{CS}$  masing-masing memiliki interaksi elektrostatis berupa ikatan hidrogen di dalam strukturnya yang digambarkan dengan garis putus-putus (---). Pada model A sampai  $G_{CS}$ , ikatan hidrogen terjadi antara atom H dari ion hidronium dengan atom oksigen dari molekul air, dan atom H dari ion hidronium dengan atom nitrogen dari gugus amina ( $-NH_2$ ). Ikatan hidrogen tersebut terjadi karena interaksi atraktif atau gaya tarik antara sebuah atom hidrogen yang terikat pada atom elektronegatif atau satu molekul dan atom elektronegatif dari molekul yang berbeda (Pandiyani dkk., 2014). Pada model-model tersebut, ikatan hidrogen terjadi karena sebuah atom hidrogen bermuatan parsial positif terletak antara atom oksigen dan/atau nitrogen yang bermuatan parsial negatif (lebih elektronegatif). Keelektronegatifan atom oksigen dan nitrogen yang tinggi disebabkan oleh adanya pasangan elektron bebas pada kedua atom tersebut. Atom hidrogen bermuatan parsial positif adalah ion  $H^+$  (proton) yang telah kehilangan satu elektron yang dimilikinya sehingga bermuatan parsial positif ( $\delta^+$ ).

Sketsa dua dimensi pada Gambar 4.7 selanjutnya dibangun menggunakan Program Avogadro untuk menghasilkan geometri model tiga dimensi dengan mengikuti skema kerja pada Gambar B.1. Hasil geometri model tiga dimensi dioptimasi geometri dan dilakukan perhitungan QM/MM dengan mengikuti

skema kerja pada Gambar B.2. Hasil optimasi geometri struktur tiga dimensi model A, B, C, D, E, F<sub>CS</sub> dan G<sub>CS</sub> ditunjukkan pada Gambar 4.8. Panjang dan sudut ikatan dari masing-masing model tersebut menyesuaikan model komponen dasar model pada sub-bab 4.1. Model hasil optimasi geometri telah mengalami perubahan panjang dan sudut ikatan untuk mencapai energi minimum dan geometri yang lebih stabil. Pada model tiga dimensi tidak ada lagi arah kanan dan kiri seperti sketsa dua dimensi, dikarenakan mengacu pada tiga dimensi sumbu, yakni sumbu x,y, dan z. Koordinat Cartesian dari model hasil optimasi geometri selanjutnya digunakan untuk menyusun *input file* perhitungan QM/MM.

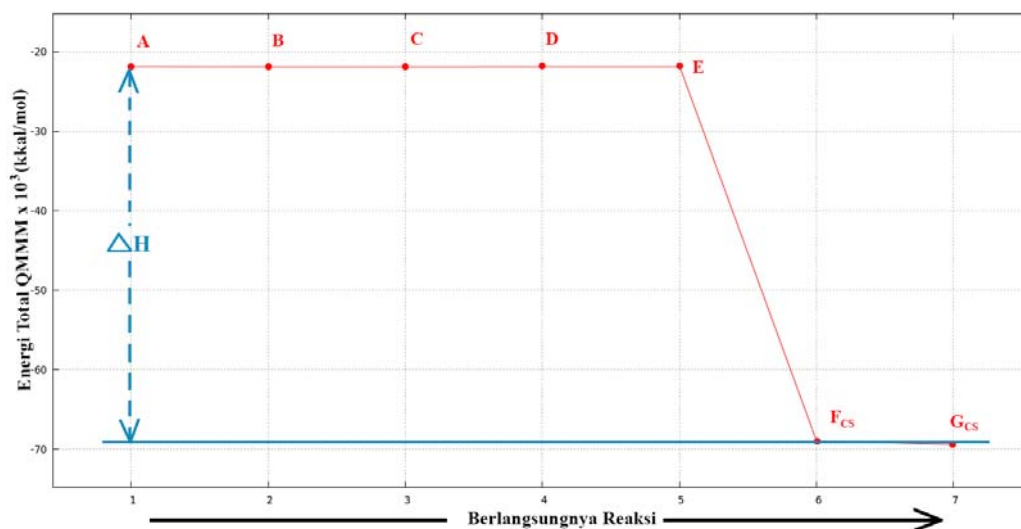
Tabel 4.3. Hasil Perhitungan Energi QM/MM pada Model Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS.

| <b>Model</b>    | <b>Energi Total QM/MM x 10<sup>3</sup> (kkal/mol)</b> |
|-----------------|---|
| A               | -21,854811173   |
| B               | -21,881099857   |
| C               | -21,885875523   |
| D               | -21,912616616   |
| E               | -21,914682139   |
| F <sub>CS</sub> | -68,972369936   |
| G <sub>CS</sub> | -69,412402774   |

Energi total QM/MM hasil perhitungan QM/MM dari masing-masing model tersebut ditunjukkan pada Tabel 4.3. Energi total QM/MM yang dihasilkan dari perhitungan QM/MM menggunakan program CP2K berasal dari perhitungan energi sesuai persamaan (2.16), dimana subsistem utama (PS) pada model mekanisme transpor proton dalam membran CS adalah proton yang dimungkinkan berpindah dan bagian membran CS yang berinteraksi langsung dengan proton, sedangkan subsistem sekunder (SS) adalah bagian membran CS yang tidak berinteraksi dengan proton dan molekul air yang berfungsi sebagai perlakuan hidrasi membran.

Hasil perhitungan energi QM/MM dan Grafik permukaan energi total QM/MM satu dimensi pada model mekanisme transpor proton dalam membran CS ditampilkan berturut-turut pada Tabel 4.3 dan Gambar 4.9. Grafik permukaan energi total QM/MM satu dimensi tersebut merupakan plot energi total QM/MM dari data energi pada Tabel 4.3 dengan arah berlangsungnya reaksi. Dari grafik tersebut dapat ditentukan entalpi reaksi ( $\Delta H$ ) pada model yang diusulkan. Pada

grafik tersebut nampak bahwa energi total QM/MM pada model A sampai dengan  $G_{CS}$  mengalami penurunan, meskipun model A sampai E tidak mengalami penurunan energi yang tajam. Hal tersebut dikarenakan molekul-molekul penyusun model A sampai E sama, yakni satu ion hidronium dan satu molekul air yang berinteraksi melalui ikatan hidrogen, namun signifikan berbeda pada geometri ikatan dan orientasi molekul. Sedangkan penurunan energi yang tajam terjadi pada model  $F_{CS}$  sampai  $G_{CS}$  karena pada model ini telah dilibatkan fragmen CS yang terhidrasi dimer air.



Gambar 4.9. Grafik Permukaan Energi Total QM/MM Satu Dimensi pada Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS.

Energi total QM/MM model A sampai E berada dalam kisaran  $-21,854811173 \times 10^3$  kkal/mol sampai  $-21,914682139 \times 10^3$  kkal/mol dengan nilai entalpi reaksi ( $\Delta H$ ) perubahan model A menjadi E sebesar  $-0,059870966 \times 10^3$  kkal/mol. Hasil tersebut menunjukkan bahwa sketsa model mekanisme transportasi proton yang diusulkan mulai dari model A sampai E menuju pada geometri stabil. Hal tersebut didukung dengan nilai  $\Delta H$  perubahan model A menjadi E berharga negatif, yakni menunjukkan bahwa energi sistem mengarah ke energi yang lebih rendah ( $\Delta H$  terendah) untuk mencapai geometri model yang lebih stabil.

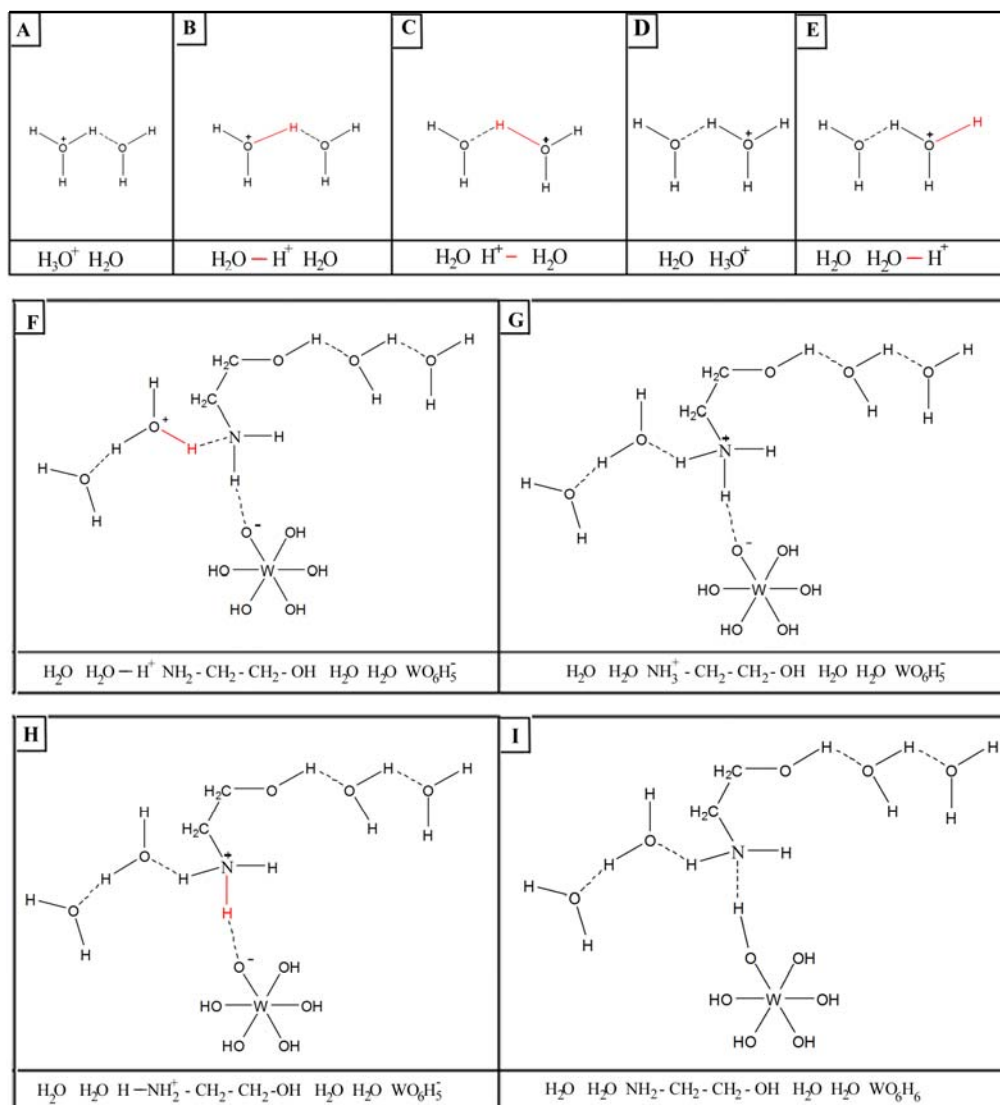
Pada model  $F_{CS}$ , fragmen CS yang telah terhidrasi dimasukkan ke model dengan kondisi ion  $H^+$  dari ion hidronium membentuk ikatan hidrogen dengan gugus amina CS. Pada model  $G_{CS}$  ikatan hidrogen tersebut telah berubah menjadi ikatan kovalen koordinasi  $N-H^+$  karena sepasang elektron bebas dari atom N digunakan untuk berikatan dengan ion  $H^+$ , sehingga terbentuk gugus amina terprotonasi ( $NH_3^+$ ) (Tohidian dkk., 2013). Energi model  $F_{CS}$  sampai  $G_{CS}$  mengalami penurunan, yakni dari  $-68,972369936 \times 10^3$  kkal/mol ke  $-69,412402774 \times 10^3$  kkal/mol. Entalpi reaksi perubahan model E ke  $G_{CS}$  yakni sebesar  $-47,497720634 \times 10^3$  kkal/mol. Nilai  $\Delta H$  berharga negatif tersebut menunjukkan bahwa urutan model dari E sampai  $G_{CS}$  menuju geometri yang lebih stabil.

Perhitungan  $\Delta H$  keseluruhan model mekanisme transpor proton pada membran CS, yakni perubahan model A ke  $G_{CS}$  dapat dihitung melalui penjumlahan  $\Delta H$  perubahan model A menjadi E dan  $\Delta H$  perubahan model E menjadi  $G_{CS}$ . Selain itu, juga dapat dihitung dengan cara pengurangan energi model  $G_{CS}$  dengan A. Hal ini sesuai dengan Hukum Hess yang menyatakan bahwa perubahan entalpi keseluruhan sama persis dengan konversi yang dilakukan dalam satu atau dua langkah maupun banyak langkah, yakni perubahan entalpi reaksi menurut hukum Hess hanya bergantung pada keadaan awal dan akhir sistem, bukan tahap atau jalan yang ditempuh, serta merupakan penjumlahan entalpi reaksi dari setiap tahap (Lower, 2003). Dari uraian tersebut diperoleh hasil perhitungan  $\Delta H$  perubahan model A ke  $G_{CS}$  sebesar  $-475,57591 \times 10^3$  kkal/mol (perhitungan pada sub-bab E.2.a Lampiran E). Nilai  $\Delta H$  perubahan model A ke  $G_{CS}$  berharga negatif menunjukkan bahwa usulan model mekanisme transpor proton dalam membran CS adalah rasional terjadi, sehingga mekanisme transpor protonnya dapat disimulasi menggunakan simulasi MD.

#### **4.2.2 Model dan Hasil Perhitungan QM/MM pada Membran CS/PWA**

Pada membran komposit CS/PWA juga diperhitungkan rasionalitas model mekanisme transpor proton di dalamnya. Sketsa dua dimensi model mekanisme transpor proton dalam membran komposit CS/PWA ditunjukkan pada Gambar 4.10. Sketsa model pada Gambar 4.10 diberi perlakuan optimasi geometri sama

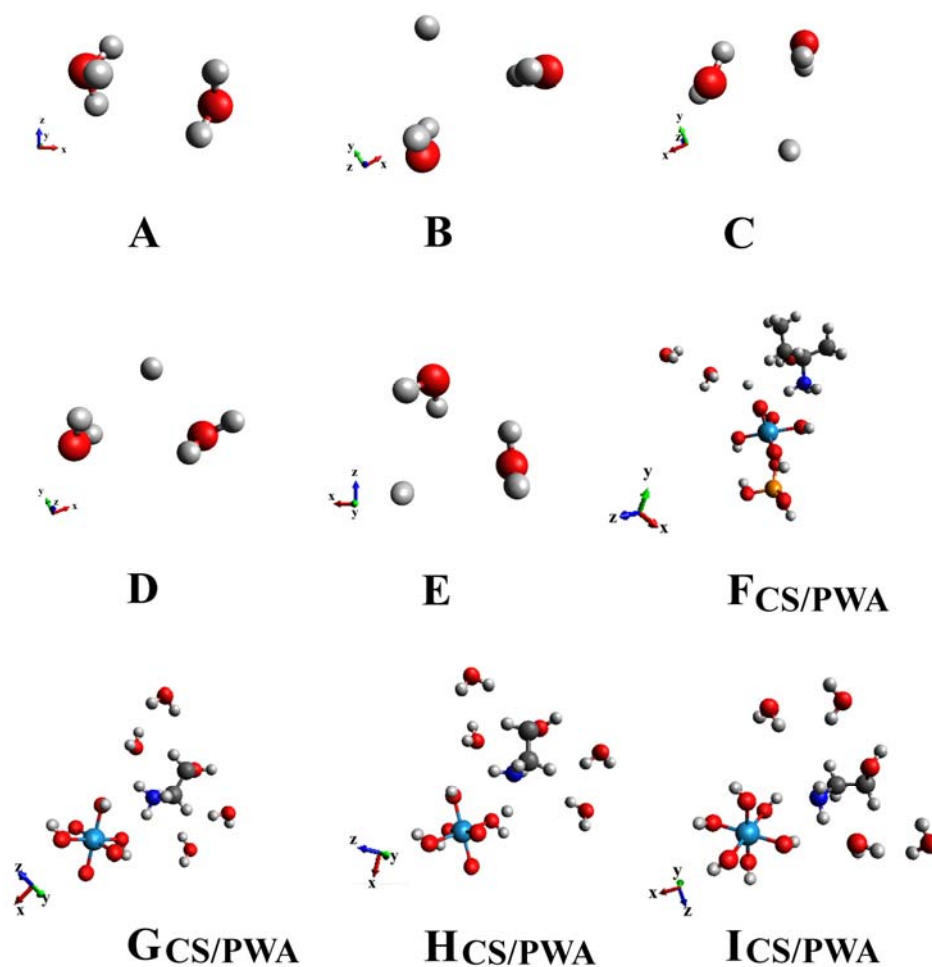
seperti model mekanisme transpor proton dalam membran CS, sehingga dihasilkan geometri setelah perlakuan optimasi geometri pada Gambar 4.11. Koordinat Cartesien dari geometri ini digunakan untuk menyusun *input file* perhitungan QM/MM menggunakan program CP2K.



Gambar 4.10. Sketsa dua dimensi model mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA untuk perhitungan QM/MM (keterangan: — ikatan kimia memanjang sebelum terjadinya transpor proton, --- ikatan hidrogen, Atom **H** berwarna merah menunjukkan proton yang bertranspor)

Pada model mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA, tahapan transpor proton dalam air diwakili oleh model yang sama dengan

mekanisme transpor proton dalam membran CS, yakni model A, B, C, D dan E. Model  $F_{CS/PWA}$  merupakan gabungan dari model E dengan fragmen CS/PWA, dimana satu ikatan O-H ion hidronium model E memanjang mendekati gugus amina pada fragmen CS/PWA yang terhidrasi dimer air.



Gambar 4.11. Model tiga dimensi mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA setelah perlakuan optimasi geometri

Pada model  $G_{CS/PWA}$  ikatan O-H<sup>+</sup> ion hidronium model E yang memanjang sudah terikat pada atom nitrogen gugus amina CS pada fragmen CS/PWA, sehingga terbentuk amina terprotonasi (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Model  $H_{CS/PWA}$  menunjukkan bahwa satu ikatan N-H pada gugus amina CS mulai memanjang mendekati ion WO<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> dari fragmen PWA. Hal ini dikarenakan proton dari gugus amina

terprotonasi cenderung tertarik oleh atom oksigen dari ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  sehingga membentuk interaksi elektrostatik berupa ikatan hidrogen. Dalam penelitian Yi dkk. (2005) juga dilaporkan bahwa CS sangat menarik untuk PEC karena interaksi elektrostatiknya dengan polianion, sehingga pada model  $\text{I}_{\text{CS/PWA}}$  proton dari gugus amina terprotonasi sudah terikat sempurna pada ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  dari PWA membentuk  $\text{WO}_6\text{H}_6$ .

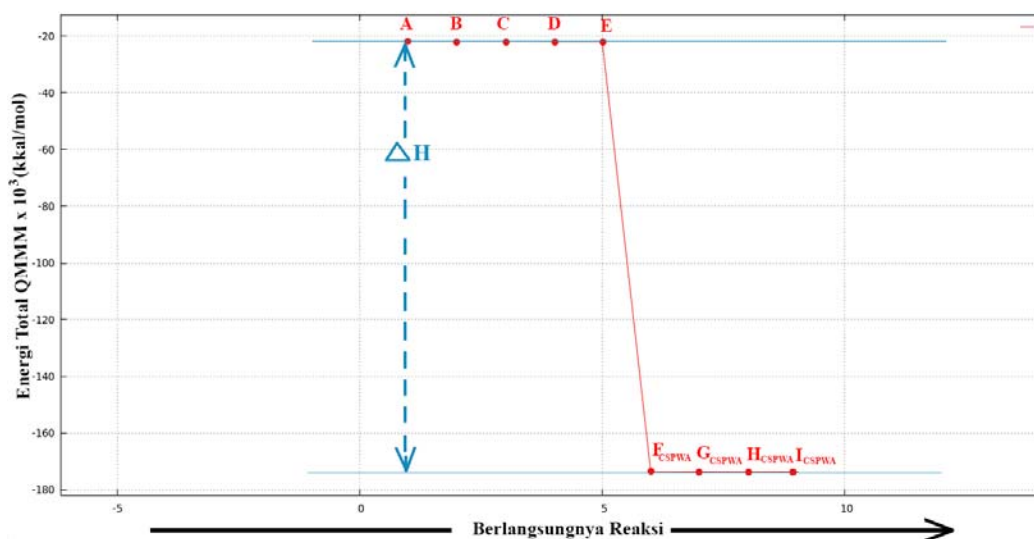
Tabel 4.4. Hasil Perhitungan Energi Total QM/MM pada Model Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS.

| Model                      | Energi Total QM/MM (kkal/mol) $\times 10^3$ |
|----------------------------|---|
| A                          | -21,854811173                               |
| B                          | -21,881099857                               |
| C                          | -21,885875523                               |
| D                          | -21,912616616                               |
| E                          | -21,914682139                               |
| $\text{F}_{\text{CS/PWA}}$ | -173,698492954                              |
| $\text{G}_{\text{CS/PWA}}$ | -173,793459561                              |
| $\text{H}_{\text{CS/PWA}}$ | -173,734368932                              |
| $\text{I}_{\text{CS/PWA}}$ | -173,797707363                              |

Hasil perhitungan energi QM/MM pada model mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA ditunjukkan pada tabel 4.4 dan grafik permukaan energi total QM/MM satu dimensi ditunjukkan pada Gambar 4.14. Data energi total QM/MM model A sampai E menggunakan data energi model tersebut pada model mekanisme transpor proton dalam membran CS. Pada Gambar 4.14 tersebut nampak bahwa energi total QM/MM model A sampai ke  $\text{G}_{\text{CS/PWA}}$  mengalami penurunan, meskipun pada model  $\text{H}_{\text{CS/PWA}}$  mengalami sedikit peningkatan. Peningkatan energi model  $\text{H}_{\text{CS/PWA}}$  setelah penurunan energi model  $\text{G}_{\text{CS/PWA}}$  terjadi dikarenakan pada model  $\text{H}_{\text{CS/PWA}}$  ada satu ikatan N-H dari amina terprotonasi yang dibuat memanjang mendekati atom O pada ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$ , sedangkan pada model  $\text{G}_{\text{CS/PWA}}$  seluruh ikatan N-H pada amina terprotonasi memiliki panjang ikatan normal, yakni sekitar 1,027-1,029 Å. Hal ini sesuai dengan konsep yang diungkapkan oleh Lewars (2011) bahwa panjang ikatan yang ditarik melebihi nilai kesetimbangannya dapat meningkatkan energi potensial suatu molekul.



Penurunan energi pada model A sampai  $G_{CS/PWA}$  menunjukkan perubahan model A menuju model  $I_{CS/PWA}$  melalui model B, C, D, E,  $F_{CS/PWA}$ ,  $G_{CS/PWA}$ , dan  $H_{CS/PWA}$  merupakan perubahan menuju geometri yang lebih stabil. Dari energi model E ke  $F_{CS/PWA}$  sampai  $I_{CS/PWA}$  mengalami penurunan yang tajam, karena pada model  $F_{CS/PWA}$  sampai  $I_{CS/PWA}$  telah dilibatkan fragmen CS/PWA yang terhidrasi dimer air. Energi total QM/MM model  $F_{CS/PWA}$  sampai  $I_{CS/PWA}$  berada dalam kisaran  $-173,698492954 \times 10^3$  kkal/mol sampai  $-173,797707363 \times 10^3$  kkal/mol. Pada Gambar 4.11 nampak bahwa perubahan model A menjadi  $I_{CS/PWA}$  melalui tiga tahap, yakni perubahan model A menjadi E menjadi  $G_{CS/PWA}$ , dan  $G_{CS/PWA}$  menjadi  $I_{CS/PWA}$ . Perubahan model A menjadi E adalah model tahapan mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke air, model E menjadi  $G_{CS/PWA}$  adalah dari ion hidronium ke gugus amina CS pada fragmen CS/PWA, dan model  $G_{CS/PWA}$  menjadi  $I_{CS/PWA}$  adalah dari gugus amina CS ke ion  $WO_6H_5^-$  dalam fragmen CS/PWA.



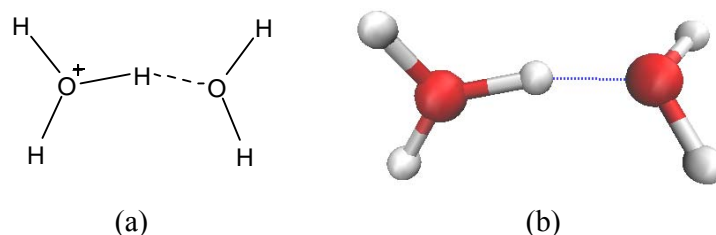
Gambar 4.12. Grafik permukaan energi total QM/MM satu dimensi pada mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA

Hasil perhitungan  $\Delta H$  perubahan model A menjadi model E, model E menjadi  $G_{CS/PWA}$ , dan model  $G_{CS/PWA}$  menjadi  $I_{CS/PWA}$  berturut-turut sebesar  $-0,059870966 \times 10^3$  kkal/mol,  $-151,878777421 \times 10^3$  kkal/mol dan  $-0,004247802 \times 10^3$  kkal/mol. Nilai  $\Delta H$  akhir perubahan model A menjadi  $I_{CS/PWA}$  dapat dihitung

dengan cara menjumlahkan ketiga  $\Delta H$  tersebut atau dengan mengurangkan energi QM/MM total model  $I_{CS/PWA}$  dengan model A, sehingga diperoleh  $\Delta H$  akhir sebesar  $-151,942896190 \times 10^3$  kkal/mol (perhitungan pada sub-bab E.2.b dalam Lampiran E). Nilai  $\Delta H$  akhir perubahan model A menjadi  $I_{CS/PWA}$  sama besar, baik dengan cara pengurangan langsung energi model  $I_{CS/PWA}$  dengan model A maupun melalui perhitungan  $\Delta H$  tiga tahap di atas. Hal ini dikarenakan entalpi adalah fungsi keadaan, sehingga perubahan entalpi dari suatu reaksi kimia adalah sama, walaupun langkah-langkah yang digunakan untuk memperoleh produk berbeda (Lower, 2003). Nilai  $\Delta H$  perubahan model A ke  $G_{CS/PWA}$  berharga negatif menunjukkan bahwa usulan model mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA adalah rasional terjadi, sehingga mekanisme transpor protonnya dapat disimulasi menggunakan simulasi MD.

### 4.3 Simulasi MD

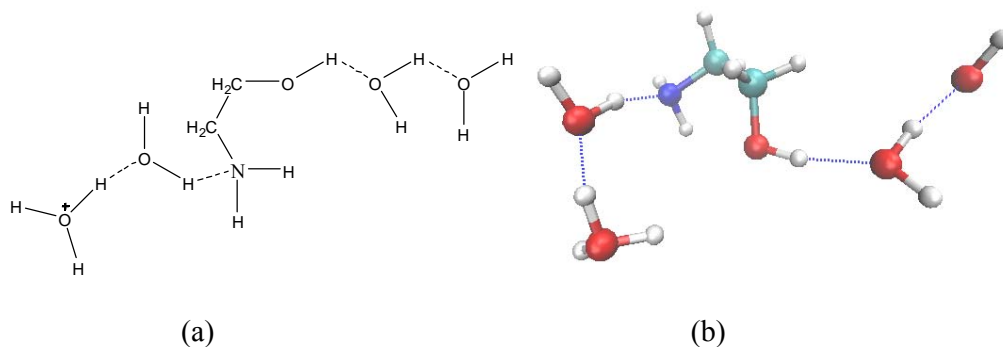
Penentuan rasionalitas model menggunakan hasil perhitungan energi QM/MM pada sub-bab 4.2 menunjukkan bahwa usulan model mekanisme transpor proton pada membran CS dan membran CS/PWA adalah rasional terjadi, sehingga model-model tersebut disimulasi dinamika molekularnya menggunakan simulasi MD pada program CP2K. Simulasi MD dengan penerapan basis set double-zeta valence (DZVP) teroptimasi untuk Goedecker- Teter-Hutter (GTH) dan kerapatan fungsional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) telah dilakukan pada model. Simulasi MD dengan *density functional theory* (DFT) diterapkan untuk memperoleh perubahan koordinat proton, waktu simulasi, dan energi potensial serta simulasi mekanisme transpor proton yang terjadi pada model.



Gambar 4.13 Model mekanisme transpor proton dalam air (M1) (a) 2-Dimensi; (b) 3-Dimensi

Transpor proton dalam membran kurang dipahami prosesnya karena proses dinamikanya yang kompleks serta terjadi pada skala *subnanometer* dan *subnanosecond*, sehingga tidak mudah diamati dan diakses oleh simulasi konvensional (Devanathan dkk., 2013). Oleh karena itu simulasi *umbrella sampling* diterapkan pada teknik pengambilan data hasil simulasi MD untuk memperoleh profil energi potensial (Ivchenko dkk., 2014) pada reaksi transpor proton dalam model.

*Umbrella sampling* merupakan teknik dalam fisika dan kimia komputasi yang digunakan untuk pengambilan sampel (atau sistem yang berbeda) di mana *ergodicity* terhalang oleh bentuk *landscape* energi sistem, yang biasa dikenal dengan mengekstrak profil energi bebas dari data sampel (Torrie dan Valleau, 1977). *Umbrella sampling* digunakan untuk pengambilan sampel dari sistem yang telah mencapai kesetimbangan. Pada implementasi *umbrella sampling*, reaksi koordinat tidak dibatasi, tetapi hanya ditahan atau diitarik untuk nilai target bias potensial, karena ruang momentum penuh sampel. *Umbrella sampling* digunakan untuk mensimulasi proses dan menentukan halangan potensial transpor proton yang sesuai. Halangan potensial dinyatakan dengan energi aktivasi DFT ( $E_a^{\text{DFT}}$ ) dari hasil simulasi MD terhadap model.



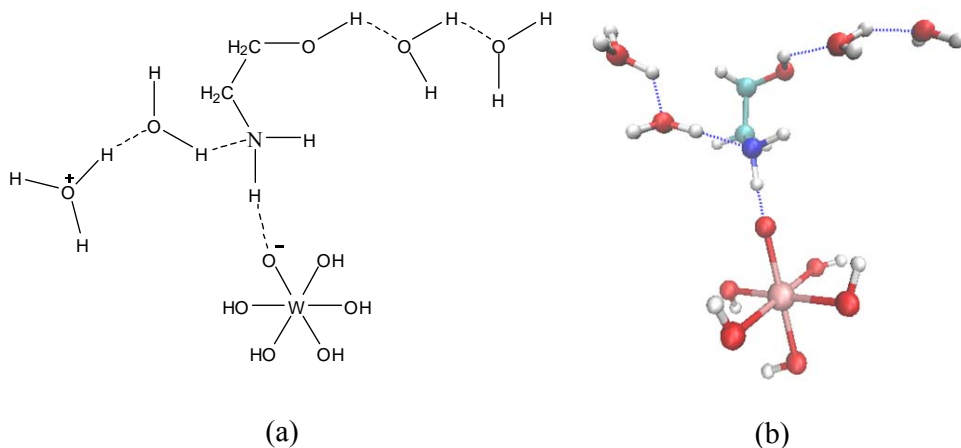
Gambar 4.14. Model mekanisme transpor proton dalam membran CS (M2) (a) 2-Dimensi (b) 3-Dimensi

Berdasarkan model rasional hasil perhitungan QM/MM, digunakan tiga model untuk simulasi MD, yakni model M1, M2 dan M3. Model M1 digunakan untuk mengamati mekanisme transpor proton dalam air, M2 untuk mengamati mekanisme transpor proton dalam membran CS dan M3 untuk mengamati mekanisme transpor proton pada membran CS/PWA. Rincian model M1, M2 dan

M3 telah disebutkan pada Bab 3 sub-bab 3.2. Susunan model tersebut dibuat untuk mereplikasi sistem DMFC yang difokuskan pada proses transpor proton dalam membran, dimana sebelum proton bertranspor melewati membran, proton terlebih dahulu melewati hamparan air.

Model M1 terdiri dari satu ion hidronium dan satu molekul air yang berinteraksi melalui ikatan hidrogen membentuk ion zundel yang ditunjukkan pada Gambar 4.13 (a) dan (b). Model M2 terdiri dari satu ion hidronium, satu molekul air, fragmen CS dan dimer air yang ditunjukkan pada Gambar 4.14 (a) dan (b), dan M3 terdiri dari satu ion hidronium, satu molekul air, fragmen CS/PWA dan dimer air yang ditunjukkan pada Gambar 4.15 (a) dan (b). Ikatan hidrogen pada model dua dimensi dan tiga dimensi berturut-turut ditandai dengan garis putus-putus (---) dan (---).

Pada model M2 dan M3 digunakan dimer air sebagai replika dari *cluster water* untuk memenuhi kondisi hidrasi fragmen membran. Hidrasi membran dilakukan karena transpor proton lebih mudah terjadi pada membran terhidrasi daripada membran kering (Devanathan dkk., 2013). Model M1, M2 dan M3 disusun menggunakan komponen model dasar pada sub-bab 4.1. Alasan penggunaan ion hidronium, fragmen CS dan fragmen CS/PWA yang digunakan pada simulasi MD telah dijelaskan pada sub-bab 4.1.



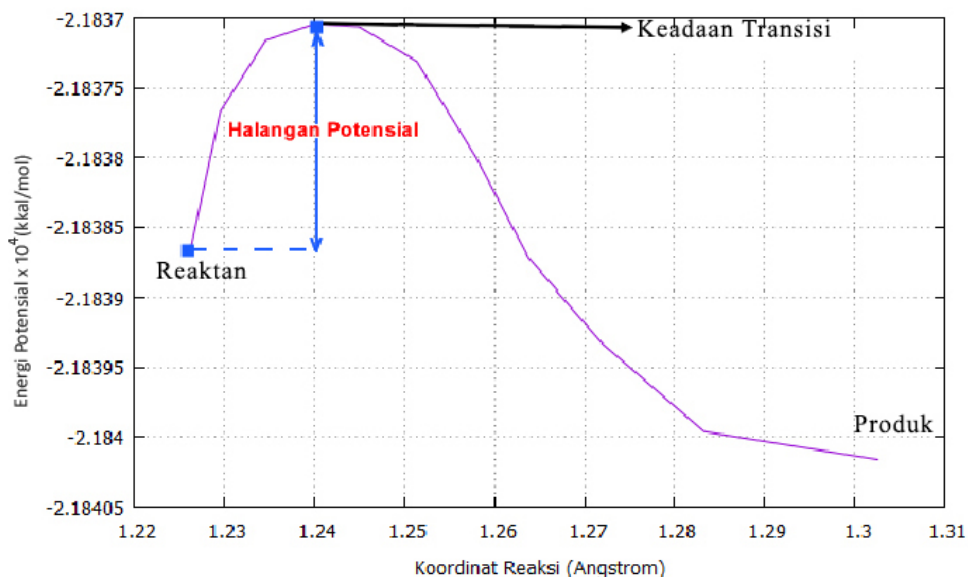
Gambar 4.15. Model mekanisme transpor proton dalam membran CS/PWA (M3)  
(a) 2-Dimensi (b) 3-Dimensi

Skema kerja dan acuan susunan *file input running* simulasi MD masing-masing ditunjukkan pada Gambar B.3 dan sub-bab C.2 Lampiran C. Sedangkan

parameter komputasi simulasi MD yang digunakan dalam penelitian ini terdapat pada Tabel 3.2. Adapun hasil simulasi MD berupa *file* berekstensi *.ener*, *.xyz* dan *.out*. Dari *file* berekstensi *.ener* diperoleh data perubahan waktu simulasi, energi kinetik, suhu, dan energi potensial tiap *step*, sedangkan perubahan koordinat proton terdapat pada *file* berekstensi *.xyz*.

#### 4.3.1 Halangan Potensial dan Mekanisme Transpor Proton dalam Air

Model M1 merupakan model untuk mengamati simulasi transpor proton dalam air sebelum dilibatkan fragmen membran dalam model, sehingga hasil simulasi M1 dapat dibandingkan dengan hasil M2 dan M3 yang telah melibatkan pengaruh membran CS dan CS/PWA di dalamnya. Geometri model M1 awal ditunjukkan pada Gambar 4.13 (a) dan (b). Pada geometri awal model tersebut ion hidronium berinteraksi elektrostatis dengan air melalui ikatan hidrogen membentuk ion zundel, sehingga model ini merupakan model mekanisme transpor proton dalam ion zundel. Jumlah *step* yang dilakukan pada simulasi MD model M1 sebanyak 200 *step*, dengan *time step* 0.5 *fs*.

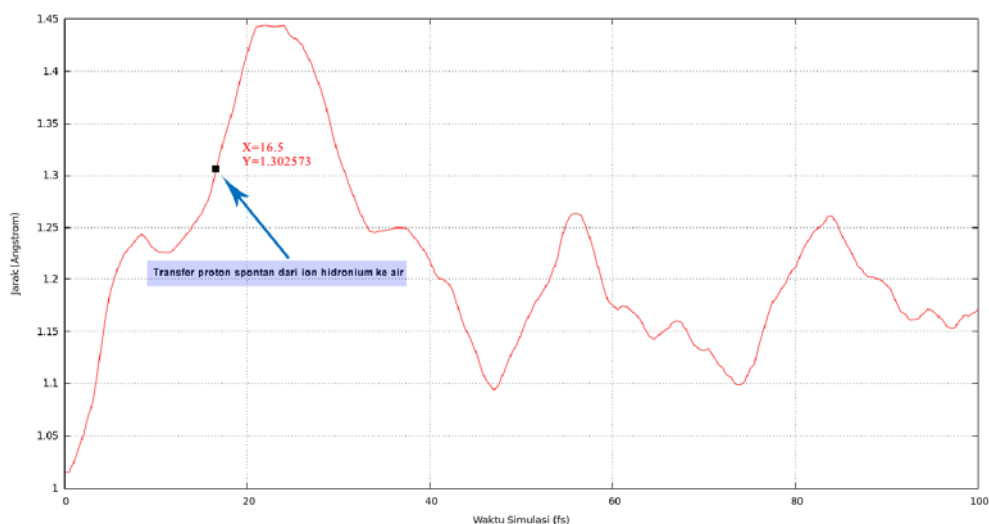


Gambar 4.16. Energi potensial versus koordinat reaksi. Koordinat reaksi merupakan jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada model M1 (transpor proton pertama, PT1-M1)

Untuk mengamati transpor proton dalam air, jarak antara dua atom yang diperhatikan adalah jarak antara atom oksigen dan hidrogen (proton) dari ion

hidronium yang berinteraksi elektrostatik dengan molekul air di sebelahnya, yakni  $r_{\text{COH}}$  ( $rc = \text{reaction coordinate/koordinat reaksi}$ ). Jarak O-H ( $r_{\text{COH}}$ ) awal yang digunakan sebesar 1.015485 Å. Koordinat reaksi ini mencirikan transpor proton dari ion hidronium ke molekul air di sebelahnya dan menjelaskan proses yang terjadi pada transpor proton dalam model M1.

*Umbrella sampling* yang diterapkan pada simulasi MD model M1 dilakukan untuk waktu simulasi 12 – 33 fs dengan koordinat reaksi 1,229525 Å – 1,302573 Å. Pengambilan sampel untuk waktu simulasi dan koordinat reaksi tersebut dilakukan karena pada rentang waktu tersebut sudah terjadi transpor proton dari ion hidronium ke molekul air di sebelahnya. Halangan potensial yang mencirikan hambatan transpor proton dari ion hidronium ke air ditentukan menggunakan  $Ea^{\text{DFT}}$  dari grafik *potensial energy surface* (PES) yang menghubungkan energi potensial ( $E_p$ ) molekul model dengan koordinat reaksinya. Grafik PES merupakan grafik yang ekuivalen dengan grafik energi bebas terhadap proses, dimana memuncaknya potensial mengakibatkan nilai perubahan energi bebas positif sebagai halangan potensial (Ivchenko dkk., 2013).



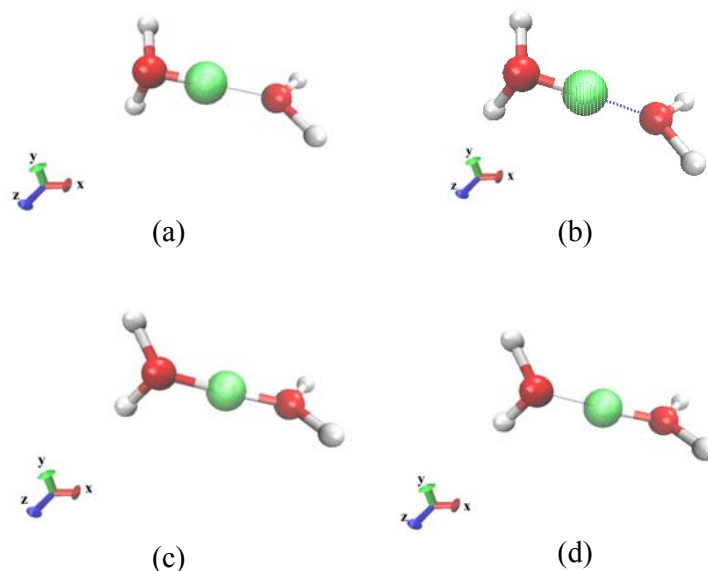
Gambar 4.17. Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium. Anak panah menunjukkan posisi di mana transpor proton spontan dari ion hidronium ke air telah terjadi.

Halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M1 sebesar  $Ea^{\text{DFT}} = 0,61$  kkal/mol pada  $T = 353$  K ditunjukkan pada Gambar 4.16.

Berdasarkan grafik tersebut diperoleh koordinat reaksi versus (vs) energi potensial dari keadaan awal (reaktan), keadaan transisi dan keadaan akhir (produk) pada reaksi transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M1 yaitu:  $r_{\text{OH}} = 1,229525 \text{ \AA}$  vs  $E_p = -2,183767 \times 10^4 \text{ kkal/mol}$ ;  $r_{\text{OH}} = 1,244911 \text{ \AA}$  vs  $E_p = -2,183706 \times 10^4 \text{ kkal/mol}$ ;  $r_{\text{OH}} = 1,302573 \text{ \AA}$  vs  $E_p = -2,184016 \times 10^4 \text{ kkal/mol}$ . Ketiga keadaan tersebut menggambarkan gerakan vibrasi molekul saat mengawali pembentukan transisi, vibrasi pada saat transisi stabil (walau sesaat) dan vibrasi saat mengakhiri transisi ke keadaan stabil selanjutnya yakni produk. Pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,244911 \text{ \AA}$ , energi potensial mencapai ketinggian tertinggi, oleh karena itu dianggap sebagai keadaan transisi. Koordinat reaksi dari reaktan ke produk terus meningkat dan diikuti dengan menurunnya energi potensial. Hal tersebut menunjukkan bahwa jarak ikatan O-H semakin memanjang untuk transpor proton, di mana peristiwa transpor proton dari ion hidronium ke air merupakan proses untuk mencapai geometri yang lebih stabil.

Halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M1 tidak terlalu tinggi (dibanding halangan potensial transpor proton dari gugus guanidinium ke air terdekat sebesar 3 kkal/mol (Ivchenko dkk., 2014)), menunjukkan bahwa transpor proton spontan dalam M1 bisa terjadi. Untuk memeriksa asumsi ini, simulasi MD dengan *umbrella sampling* dijalankan sepanjang 200 step atau selama 100 fs, dengan *time step* 0,5 fs. Dari hasil simulasi MD ini, diplot jejak jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium ( $r_{\text{OH}}$ ), sehingga diperoleh grafik plot antara waktu simulasi (fs) dengan jarak  $r_{\text{OH}}$  (Å) pada Gambar 4.17. Koordinat yang ditunjuk oleh anak panah pada grafik tersebut menunjukkan posisi di mana transpor proton spontan dari ion hidronium ke molekul air terjadi, yakni pada waktu simulasi 16,5 fs dan  $r_{\text{OH}} = 1,302573 \text{ \AA}$ . Data ini menunjukkan bahwa proses transpor proton dari ion hidronium ke molekul air pada model M1 tidak membutuhkan waktu yang lama, sehingga asumsi bahwa transpor proton spontan dari ion hidronium ke molekul air (bentuk ion zundel) adalah fakta. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian dari Kornyshev dan Kuznetsov (2003) yang menyatakan bahwa transportasi proton juga dapat terjadi dengan hanya menggunakan ion dihidronium “Zundel” ( $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ).

Untuk memperjelas terjadinya transpor proton dalam model M1 pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,302573 \text{ \AA}$ , diperlukan penjelasan mekanisme transpor proton dalam model tersebut. Dari simulasi MD dengan penerapan *umbrella sampling* diperoleh jalur mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M1 yang ditunjukkan pada Gambar 4.18 (a), (b), (c) dan (d). Proton yang mengalami transportasi ditandai dengan bola berwarna hijau.



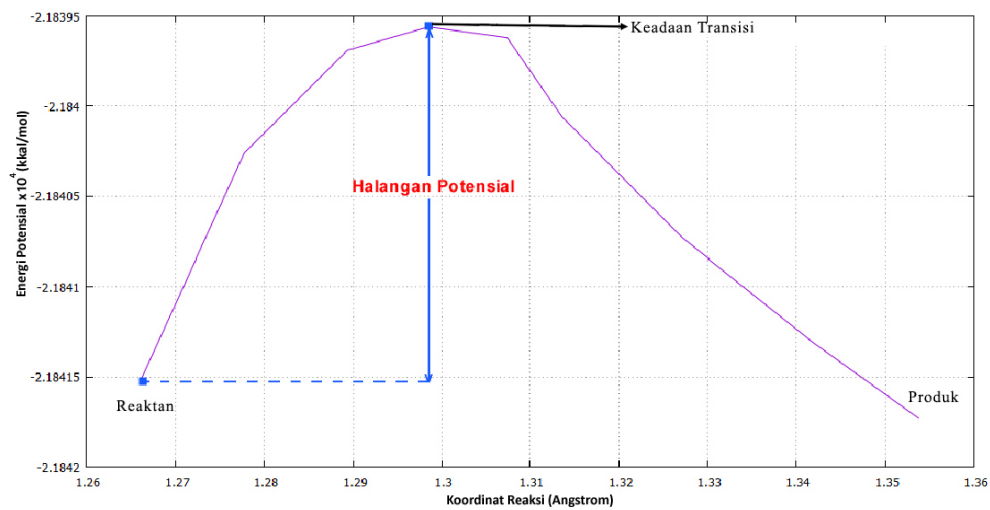
Gambar 4.18. Mekanisme transpor proton pertama dalam model M1: (a) satu ion hidronium dan satu molekul air yang berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,015485 \text{ \AA}$  (b) vibrasi ulur asimetris ion hidronium dan rotasi molekul air,  $r_{\text{OH}} = 1,272018 \text{ \AA}$ , (c) intermediet zundel,  $r_{\text{OH}} = 1,283295 \text{ \AA}$ , dan (d) satu molekul air dan satu ion hidronium yang berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,302573 \text{ \AA}$

Gambar 4.18 (a) adalah posisi awal model M1 yang terdiri dari satu ion hidronium dan satu molekul air yang berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen, dengan koordinat reaksi awal  $r_{\text{OH}} = 1,015485 \text{ \AA}$  dan waktu simulasi  $0 \text{ fs}$ . Pada waktu simulasi  $0,5 - 15,5 \text{ fs}$ , ion hidronium mulai mengalami vibrasi ulur asimetris yang cukup intens (dapat dilihat dari perubahan  $r_{\text{OH}}$  pada Tabel E.3 di Lampiran E), sehingga terjadi peningkatan dan penurunan koordinat reaksi menjadi  $r_{\text{OH}} = 1,272018 \text{ \AA}$ , sedangkan molekul air mengalami rotasi dan vibrasi tekuk untuk memperoleh orientasi tepat agar dapat menerima proton dari ion hidronium yang ditunjukkan pada Gambar 4.18 (b). Peningkatan koordinat reaksi



$r_{\text{OH}}$  tersebut menyebabkan ikatan hidrogen ( $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ) antara atom hidrogen dari ion hidronium dengan oksigen dari molekul air akseptor proton menjadi lebih pendek, sehingga jarak  $\text{H}^+$  ke O kiri dan ke O kanan sama besar ( $r_{\text{OH}} = 1,283295 \text{ \AA}$ ) membentuk struktur intermediat zundel ( $\text{H}_2\text{O--H}^+\text{--OH}_2$ ) (Gambar 4.18 (c)) yang berlangsung hanya selama  $0,5 \text{ fs}$ . Dari intermediat zundel tersebut terjadi pembelahan ikatan kovalen dari ( $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ) menjadi pembentukan ikatan kovalen ( $\text{O}\cdots\text{H-O}$ ) melalui jaringan ikatan hidrogen, sehingga terjadi transpor proton dari ion hidronium ke molekul air pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,302573 \text{ \AA}$  dan waktu simulasi  $16,5 \text{ fs}$ , yang ditunjukkan pada Gambar 4.18 (d). Pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} > 1,3 \text{ \AA}$  ikatan kovalen antara atom oksigen dan hidrogen (proton) dari ion hidronium ( $\text{O-H}$ ) rusak, sehingga hanya terjadi interaksi elektrostatik berupa ikatan hidrogen.

Mekanisme tersebut sesuai dengan mekanisme rantai migrasi proton yang diungkapkan oleh Atkins (1990), bahwa proton yang terlarut ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), bukan proton tunggal ( $\text{H}^+$ ), bergerak melalui larutan, dengan gerakan efektif sesuai dengan gerakan penataan ulang ikatan dalam gugusan molekul air. Gerakan utama molekul yang terlibat dalam mekanisme transpor proton adalah vibrasi, meski rotasi dan translasi juga terlibat dalam prosesnya. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Vollestad dkk. (2013) yang menyatakan bahwa mode vibrasi dari oksida dan ion hidroksida menentukan tingkat melompat untuk proton. Shevchuk dkk. (2014) juga mengungkapkan bahwa transpor proton meningkat ketika ikatan hidrogen yang lebih pendek terbentuk dengan molekul air akseptor dan ikatan hidrogen lagi terbentuk dengan molekul air donor. Rotasi molekul air untuk mendapatkan orientasi yang tepat agar dapat menerima proton dari donor proton juga diungkapkan oleh Agmon (1995), yakni proton bertransfer di antara molekul tetangga (air) terjadi ketika salah satu molekul air berotasi ke posisi/orientasi serupa sehingga ikatan hidrogen ( $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ) dapat membalik menjadi ikatan hidrogen ( $\text{O}\cdots\text{H-O}$ ). Hasil yang menunjukkan bahwa transpor proton terjadi dengan melibatkan jaringan ikatan hidrogen juga didukung oleh hasil penelitian Devanathan dkk. (2003) yang menyatakan bahwa transpor proton difasilitasi oleh adanya ikatan hidrogen.



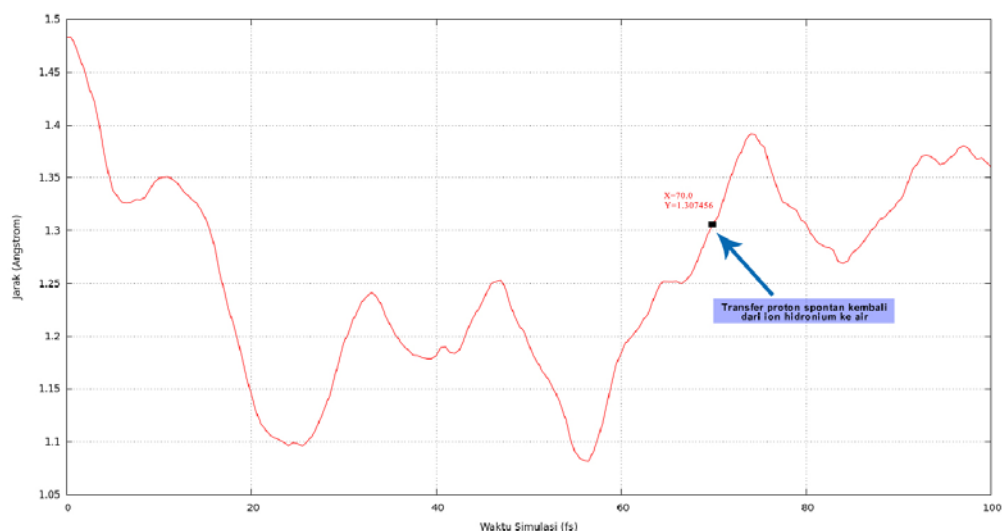
Gambar 4.19. Energi potensial versus koordinat reaksi antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada transpor proton kedua/balik (PT2-M1)

Simulasi MD dengan *umbrella sampling* yang terus diterapkan pada M1 selama 100 fs, ternyata menghasilkan transpor proton kedua atau balik (yang selanjutnya disebut PT2-M1). Pada transpor proton kedua, ion hidronium baru hasil transpor proton pertama mentransferkan protonnya kembali ke molekul air baru. Hasil tersebut sesuai dengan hasil penelitian Cukierman (2006), yakni bentuk ideal dari ion zundel memiliki mekanisme transpor proton yang diyakini melibatkan antar-konversi struktur solvasi ini, yakni *Zundel to Zundel* (Z-Z) atau transpor proton bolak-balik di dalam struktur zundel tersebut. Pada transpor proton kedua, koordinat reaksi yang diamati adalah jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru hasil transpor proton pertama ( $r_{\text{OH}}$ ).

Halangan potensial terjadinya transpor proton kedua pada model M1 sebesar  $E_a^{\text{DFT}} = 1,91$  kkal/mol pada  $T = 353$  K ditunjukkan pada Gambar 4.19. Halangan potensial tersebut menggambarkan besarnya halangan potensial yang harus dilalui proton saat mentransferkan protonnya dari ion hidronium baru hasil transpor proton pertama ke molekul air baru. Berdasarkan grafik pada Gambar 4.19 diperoleh data koordinat reaksi vs energi potensial dari reaktan, keadaan transisi dan produk dari reaksi transpor proton kedua pada model M1, yaitu:  $r_{\text{OH}}$

= 1,265998 Å vs  $E_p = -2,184153 \times 10^4$  kkal/mol;  $r_{\text{OH}} = 1,298485$  Å vs  $E_p = -2,183956 \times 10^4$  kkal/mol;  $r_{\text{OH}} = 1,353764$  Å vs  $E_p = -2,184173 \times 10^4$  kkal/mol.

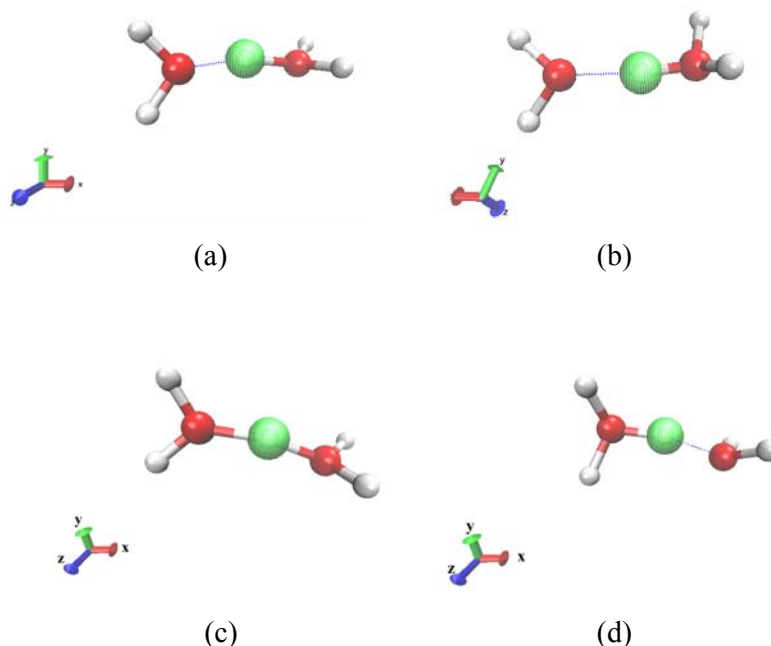
Ketiga koordinat tersebut menggambarkan gerakan vibrasi molekul saat mengawali pembentukan keadaan transisi, vibrasi pada saat transisi stabil, dan vibrasi saat mengakhiri transisi ke keadaan stabil atau produk. Koordinat reaksi dari reaktan ke produk terus meningkat dan diikuti dengan menurunnya energi potensial, meskipun ada kenaikan energi potensial pada keadaan transisi. Hal tersebut menunjukkan bahwa jarak ikatan O-H semakin memanjang untuk proses transpor proton kedua. Pada transpor proton kedua dalam model M1, besarnya energi potensial antara produk dan reaktan tidak terlalu besar karena dalam ion zundel proton akan selalu ditransferkan bolak-balik dalam struktur ion zundel ini (Cukierman, 2006).



Gambar 4.20. Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru pada model M1. Anak panah menunjukkan posisi di mana transpor proton kedua spontan dari ion hidronium ke air telah terjadi

Halangan potensial transpor proton dari ion hidronium baru ke molekul air (transpor proton kedua dalam ion zundel) lebih besar jika dibandingkan dengan transpor proton pertama di atas. Halangan potensial pada transpor proton pertama sebesar 0,61 kkal/mol, sedangkan pada transpor proton kedua sebesar 1,91 kkal/mol. Perbedaan halangan potensial tersebut menunjukkan bahwa proses transpor proton pertama dalam ion zundel lebih disukai daripada transpor proton kedua. Meski demikian, transpor proton spontan kedua dalam model M1 bisa

terjadi. Proses ini ditunjukkan pada anak panah grafik jejak jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru versus waktu simulasi pada Gambar 4.20. Koordinat yang ditunjuk oleh anak panah tersebut menunjukkan posisi di mana transpor proton spontan kedua dari ion hidronium baru ke molekul air telah terjadi, yakni pada waktu simulasi 70,0 *fs* (setelah transpor pertama terjadi) dan  $r_{\text{OH}} = 1,307456 \text{ \AA}$ .



Gambar 4.21. Mekanisme transpor proton kedua pada M1: (a) satu molekul air dan satu ion hidronium yang berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,483413 \text{ \AA}$  (b) rotasi molekul air dan vibrasi ulur asimetris ion hidronium,  $r_{\text{OH}} = 1,203353 \text{ \AA}$ , (c) intermediet zundel,  $r_{\text{OH}} = 1,298485 \text{ \AA}$ , dan (d) satu ion hidronium dan satu molekul air yang berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,307456 \text{ \AA}$ .

Mekanisme transpor proton kedua ditunjukkan pada Gambar 4.21(a), (b), (c) dan (d). Pada Gambar 4.21 (a) hasil transpor proton pertama (PT1-M1) yang terdiri dari satu molekul air dan satu ion hidronium yang berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen (waktu simulasi 16,5 *fs*) dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,483413 \text{ \AA}$ . Pada waktu simulasi 17 – 30,5 *fs* molekul air mengalami rotasi dan vibrasi tekuk untuk memperoleh orientasi tepat agar dapat menerima proton dari ion hidronium di sebelahnya, sedangkan ion hidronium mulai mengalami vibrasi

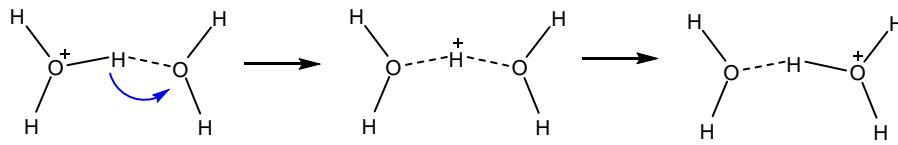
ulur asimetris agar dapat mentransferkan protonnya ke molekul air, sehingga diperoleh peningkatan dan penurunan koordinat reaksi menjadi  $r_{\text{OH}} = 1,203353 \text{ \AA}$  yang ditunjukkan pada Gambar 4.21 (b).

Peningkatan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}}$  tersebut menyebabkan ikatan hidrogen ( $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ) antara atom hidrogen dari ion hidronium baru dengan oksigen dari molekul air akseptor proton menjadi lebih pendek, sehingga jarak  $\text{H}^+$  ke O kiri dan ke O kanan sama besar ( $r_{\text{OH}} = 1,283295 \text{ \AA}$ ) membentuk struktur intermediet zundel ( $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{OH}_2$ ) (Gambar 4.21 (c)) yang berlangsung cukup lama, yakni pada waktu simulasi  $31 - 69,5 \text{ fs}$ . Dari intermediet zundel tersebut terjadi pembelahan ikatan kovalen dari ( $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ) menjadi pembentukan ikatan kovalen ( $\text{O}\cdots\text{H-O}$ ) melalui jaringan ikatan hidrogen, sehingga terjadi transpor proton dari ion hidronium baru ke molekul air pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,307456 \text{ \AA}$  dan waktu simulasi  $70 \text{ fs}$ , yang ditunjukkan pada Gambar 4.21 (d).

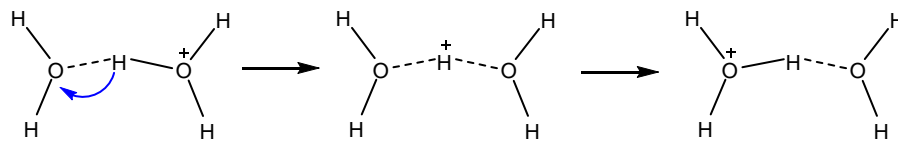
Dari hasil transpor proton pertama dan kedua pada model M1, ikatan kovalen antara atom oksigen dan hidrogen (proton) dari ion hidronium ( $\text{O-H}$ ) rusak pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} > 1,3 \text{ \AA}$ . Setelah ikatan kovalen tersebut rusak, interaksi yang terjadi pada atom oksigen dari molekul air baru dan atom hidrogen dari ion hidronium baru adalah interaksi elektrostatis berupa ikatan hidrogen. Pada proses transpor proton dalam ion zundel yang signifikan berotasi untuk menyesuaikan orientasi dengan donor proton adalah molekul air. Hal ini sesuai dengan pernyataan Chaplin (2015b) yang menyatakan bahwa rotasi molekul air sebagai akseptor proton dari ion hidronium selalu dibutuhkan dalam proses transportasi proton, karena molekul akseptor proton merupakan kereta gerakan proton selanjutnya. Dari peristiwa transpor proton pertama dan kedua tersebut, bisa diperkirakan jika waktu simulasi pada model M1 (atau ion zundel) terus ditingkatkan, maka akan dapat terjadi transpor proton kedua, ketiga, dan seterusnya.

Berdasarkan mekanisme transpor proton pertama dan kedua yang terjadi dalam model M1 di atas, dapat dibuat sketsa dua dimensi mekanisme transpor proton yang terjadi, sebagai berikut :

Mekanisme transpor proton pertama (PT1-M1),

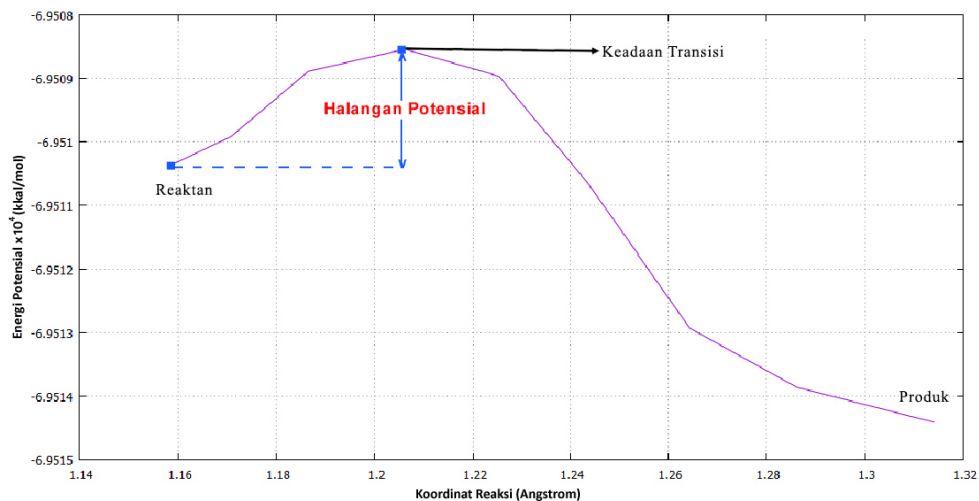


Mekanisme transpor proton kedua (PT2-M1),



#### 4.3.2 Halangan Potensial dan Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS

Model M2 merupakan model untuk mengamati simulasi transpor proton dalam membran CS yang diwakili oleh fragmen CS dalam model untuk proses simulasinya. Geometri model M2 awal ditunjukkan pada Gambar 4.14 (a) dan (b). Geometri awal model tersebut terdiri dari satu ion hidronium, satu molekul air, fragmen CS dan dimer air dengan kondisi masing-masing komponen tersebut dihubungkan oleh interaksi elektrostatis berupa ikatan hidrogen. Jumlah *step* yang dilakukan pada simulasi MD model M2 sebanyak 100 *step*, dengan *time step* 0.5 *fs*.



Gambar 4.22. Energi potensial versus koordinat reaksi. Koordinat reaksi merupakan jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada model M2

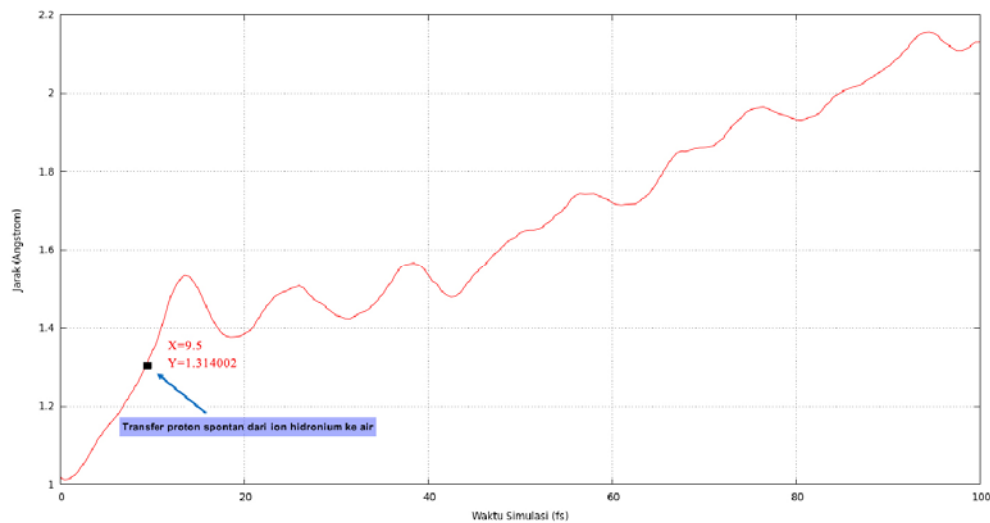
Untuk mengamati transpor proton awal dalam membran CS, jarak antara dua atom yang diperhatikan adalah jarak antara atom oksigen dan hidrogen (proton) dari ion hidronium yang berinteraksi elektrostatik dengan molekul air di sebelahnya, yakni  $r_{\text{OH}}$  ( $r_c = \text{reaction coordinate/koordinat reaksi}$ ). Jarak O-H ( $r_{\text{OH}}$ ) awal yang digunakan sebesar 1.017234 Å. Koordinat reaksi ini mencirikan transpor proton dari ion hidronium ke molekul air di sebelahnya dimana pada M2 telah melibatkan membran pada geometri model. Hasil dari simulasi ini menjelaskan proses yang terjadi pada transpor proton dalam model M2.

*Umbrella sampling* yang diterapkan pada simulasi MD model M2 dilakukan untuk waktu simulasi 5,5 – 9,5 fs dengan koordinat reaksi 1,158291 Å – 1,314002 Å. Pengambilan sampel untuk waktu simulasi dan koordinat reaksi tersebut dilakukan karena pada rentang waktu tersebut sudah terjadi transpor proton dari ion hidronium ke molekul air di sebelahnya. Halangan potensial yang mencirikan hambatan transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2 ditentukan menggunakan  $E_a^{\text{DFT}}$  dari grafik PES yang menghubungkan energi potensial ( $E_p$ ) molekul model dengan koordinat reaksinya.

Halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2 sebesar  $E_a^{\text{DFT}} = 1,84$  kkal/mol pada  $T = 353$  K yang ditunjukkan pada Gambar 4.22. Berdasarkan grafik tersebut diperoleh koordinat reaksi versus (*vs*) energi potensial dari reaktan, keadaan transisi dan produk pada reaksi transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2 yaitu:  $r_{\text{OH}} = 1,158291$  Å *vs*  $E_p = -6,951038 \times 10^4$  kkal/mol;  $r_{\text{OH}} = 1,206160$  Å *vs*  $E_p = -6,950854 \times 10^4$  kkal/mol;  $r_{\text{OH}} = 1,314002$  Å *vs*  $E_p = -6,951441 \times 10^4$  kkal/mol. Ketiga keadaan tersebut menggambarkan gerakan vibrasi molekul saat mengawali pembentukan transisi, vibrasi pada saat transisi stabil (walau sesaat) dan vibrasi saat mengakhiri transisi ke keadaan stabil selanjutnya yakni produk. Pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,2206160$  Å, energi potensial mencapai ketinggian tertinggi, oleh karena itu dianggap sebagai keadaan transisi. Koordinat reaksi dari reaktan ke produk terus meningkat dan diikuti dengan menurunnya energi potensial, meskipun pada keadaan transisi mengalami kenaikan energi potensial. Hal tersebut menunjukkan bahwa jarak ikatan O-H semakin memanjang untuk proses transpor proton, di

mana peristiwa transpor proton dari ion hidronium ke air merupakan proses untuk mencapai geometri yang lebih stabil.

Halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2 lebih tinggi jika dibandingkan dengan halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M1. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh adanya fragmen membran terhidrasi oleh dimer air dapat menurunkan laju transportasi proton karena halangan potensial yang harus dilalui untuk proses transpor proton lebih tinggi. Halangan potensial semakin besar maka proses transpor proton menjadi lebih sukar terjadi. Peningkatan halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2 lebih tinggi daripada pada model M1 karena konformasi geometri model M2 lebih meruah dan kompleks akibat adanya fragmen CS terhidrasi dimer air. Halangan potensial tinggi muncul dari energi potensial pada model M2 lebih besar dari M1, sebab energi potensial berasal dari jumlah energi rentangan, energi bengkokan, energi torsi dan energi interaksi tak berikatan dari keseluruhan konformasi model (Calzaferri, 2000).

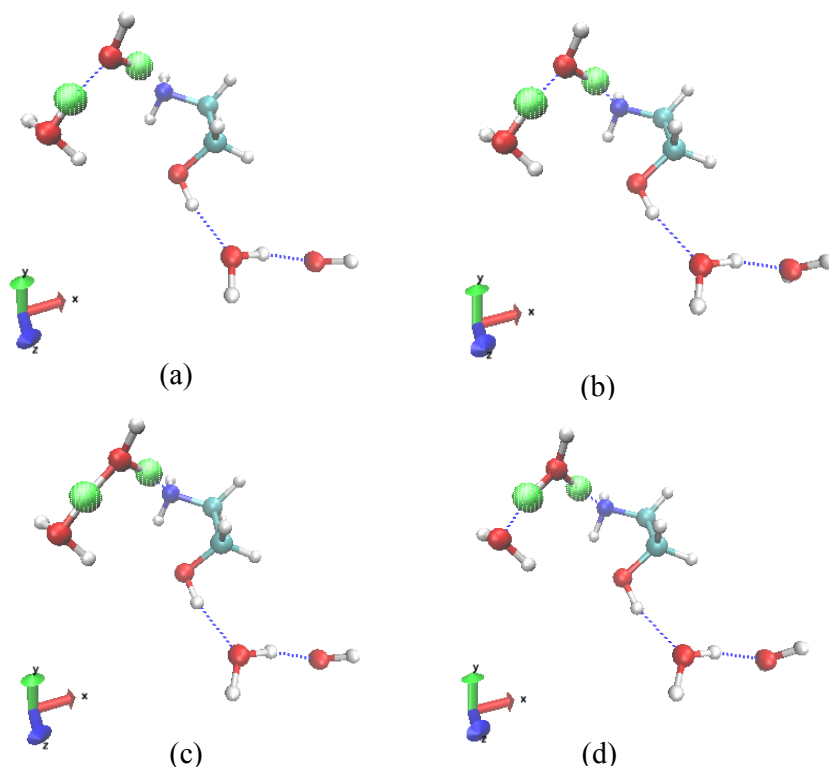


Gambar 4.23. Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium. Anak panah menunjukkan posisi di mana transpor proton spontan dari ion hidronium ke air pada model M2 telah terjadi.



Halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2 tidak terlalu tinggi (dibanding halangan potensial transpor proton spontan dari gugus guanidinium ke air terdekat sebesar 3 kkal/mol (Ivchenko dkk., 2014)), menunjukkan bahwa transpor proton spontan dari ion hidronium ke air pada model M2 bisa terjadi. Untuk memeriksa asumsi ini, simulasi MD dengan *umbrella sampling* dijalankan sepanjang 100 step atau selama 50 *fs*, dengan *time step* 0,5 *fs*. Dari hasil simulasi MD ini, diplot jejak jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium ( $r_{\text{OH}}$ ), sehingga diperoleh grafik plot antara waktu simulasi (*fs*) dengan jarak  $r_{\text{OH}}$  (Å) pada Gambar 4.23. Koordinat yang ditunjuk oleh anak panah pada grafik tersebut menunjukkan posisi di mana transpor proton spontan dari ion hidronium ke molekul air terjadi, yakni pada waktu simulasi 9,5 *fs* dan  $r_{\text{OH}} = 1,314002$  Å. Data ini menunjukkan bahwa proses transpor proton dari ion hidronium ke molekul air pada model M2 tidak membutuhkan waktu yang lama, sehingga asumsi bahwa transpor proton spontan dari ion hidronium ke molekul air pada M2 adalah fakta.

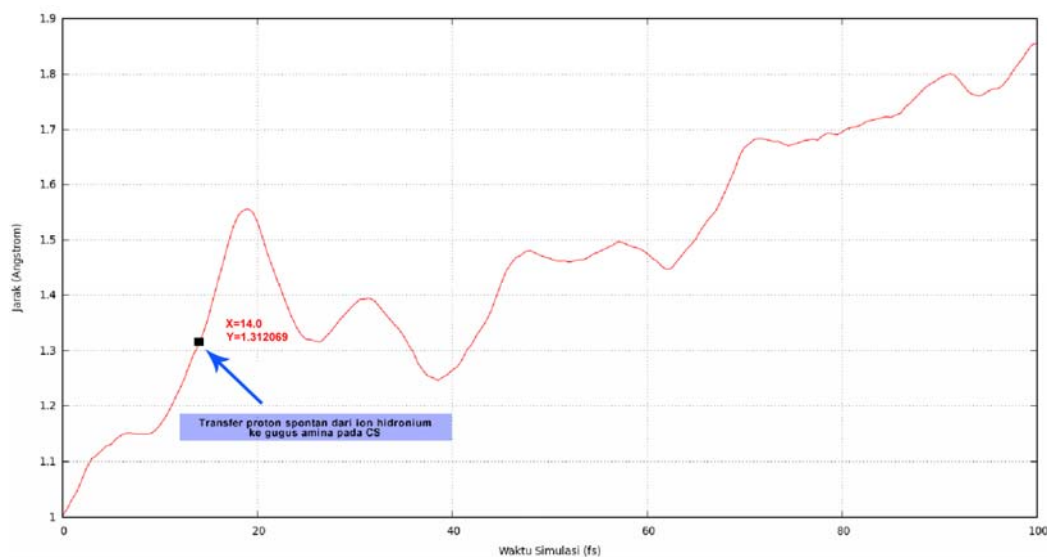
Untuk memperjelas terjadinya transpor proton dalam model M2 pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,314002$  Å, diperlukan penjelasan mekanisme transpor proton dalam model tersebut. Dari simulasi MD dengan penerapan *umbrella sampling* diperoleh jalur mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2 yang ditunjukkan pada Gambar 4.24 (a), (b), (c) dan (d). Proton yang mengalami transportasi ditandai dengan bola berwarna hijau. Gambar 4.24 (a) adalah posisi awal model M2 yang terdiri dari satu ion hidronium, satu molekul air, satu fragmen CS dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen dengan koordinat reaksi awal  $r_{\text{OH}} = 1,017234$  Å dan waktu simulasi 0 *fs*. Pada waktu simulasi 0,5 – 5 *fs* ion hidronium mulai mengalami vibrasi ulur asimetris sehingga diperoleh penurunan dan peningkatan koordinat reaksi menjadi  $r_{\text{OH}} = 1,017234$  Å, sedangkan molekul air mengalami sedikit rotasi dan vibrasi ulur asimetri untuk memperoleh orientasi tepat agar dapat menerima proton dari ion hidronium dan tetap menjaga ikatan hidrogennya dengan atom nitrogen dari fragmen CS, yang ditunjukkan pada Gambar 4.25 (b).



Gambar 4.24. Mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2: (a) satu ion hidronium, satu molekul air, satu fragmen CS dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,017234 \text{ \AA}$  (b) vibrasi ulur asimetris ion hidronium dan vibrasi ulur asimetris serta rotasi molekul air,  $r_{\text{OH}} = 1,143401 \text{ \AA}$ , (c) intermediet 1 model M2,  $r_{\text{OH}} = 1,2861225 \text{ \AA}$ , dan (d) satu molekul air, satu ion hidronium, satu fragmen CS dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,314002 \text{ \AA}$

Peningkatan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}}$  tersebut menyebabkan ikatan hidrogen ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) antara atom hidrogen dari ion hidronium dengan oksigen dari molekul air akseptor proton menjadi lebih pendek, sehingga jarak  $\text{H}^+$  ke O kiri dan ke O kanan sama besar membentuk struktur intermediet 1 model 2 ( $\text{O}^--\text{H}^+-\text{O}$ ) (Gambar 4.25 (c)) yang berlangsung hanya selama  $3,5 \text{ fs}$  dengan  $r_{\text{OH}} = 1,2861225 \text{ \AA}$ . Dari intermediet zundel tersebut terjadi pembalikan ikatan hidrogen dari ( $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ) menjadi ( $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ ), sehingga terjadi transpor proton dari ion hidronium ke molekul air pada model M2 dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,314002 \text{ \AA}$  pada waktu simulasi  $9,5 \text{ fs}$ , yang ditunjukkan pada Gambar 4.25 (d). Pada koordinat

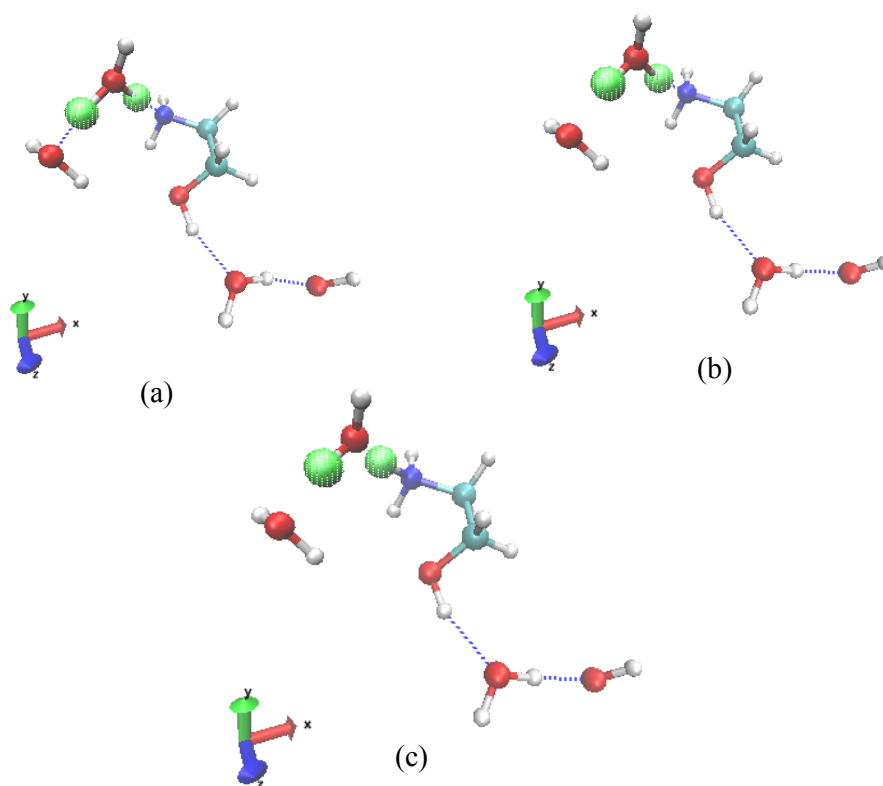
reaksi  $r_{\text{OH}} > 1,3 \text{ \AA}$  ikatan kovalen antara atom oksigen dan hidrogen (proton) dari ion hidronium (O-H) rusak, sehingga terjadi interaksi elektrostatik berupa ikatan hidrogen, dan atom hidrogen (proton) yang telah memanjang ke arah molekul air segera membentuk ikatan kovalen dengan oksigen dari molekul air, karena jaraknya telah memenuhi kurang dari  $1,3 \text{ \AA}$  (atau jarak antar atom di mana ikatan kovalen masih terbentuk). Hal ini sesuai dengan hasil penelitian dari Cukierman (2006), yang menyatakan bahwa ikatan kovalen dari atom oksigen dengan atom hidrogen pada mekanisme Grotthuss mengalami kerusakan pada reaksi koordinat  $> 1,3 \text{ \AA}$ . Dari transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M2 dihasilkan formasi baru pada model M2, yakni satu molekul air baru, satu ion hidronium baru, satu fragmen CS dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen.



Gambar 4.25. Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru pada model M2. Anak panah menunjukkan posisi di mana transpor proton kedua spontan dari ion hidronium ke air pada model M2 telah terjadi

Simulasi MD dengan *umbrella sampling* yang terus diterapkan pada M2 selama  $100 \text{ fs}$ , sehingga menghasilkan transpor proton kedua (selanjutnya disebut PT2-M2) yang terjadi pada ion hidronium baru menuju gugus amina dari fragmen CS. Pada transpor proton kedua, ion hidronium baru hasil transpor proton pertama mentransferkan protonnya ke gugus amina dari fragmen CS sehingga terbentuk

gugus amina terprotonasi dari fragmen CS. Pada transpor proton kedua, koordinat reaksi yang diamati adalah jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru hasil transpor proton pertama ( $r_{\text{OH}}$ ). Transpor proton spontan kedua pada model M2 ditunjukkan pada Gambar 4.25, di mana anak panah menunjukkan bahwa proses tersebut terjadi pada waktu simulasi 14 *fs* dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,312069 \text{ \AA}$ . Proses transpor proton kedua pada model M2 termasuk spontan dikarenakan jarak terjadinya berkelanjutan dan tidak terlalu lama dibanding terjadi transpor proton pertama pada model M2, yakni hanya berselang 4,5 *fs*.



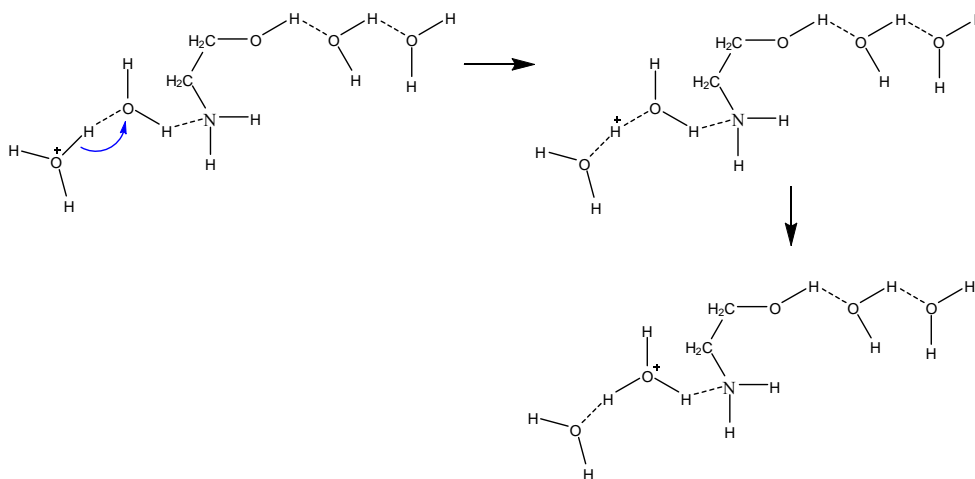
Gambar 4.26. Mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke gugus amina dari fragmen CS pada model M2: (a) satu molekul air, satu ion hidronium, satu fragmen CS dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,155682 \text{ \AA}$ , (b) vibrasi ulur asimetris ion hidronium dan vibrasi ulur asimetris serta rotasi molekul fragmen CS,  $r_{\text{OH}} = 1,293033 \text{ \AA}$ , (c) dua molekul air, fragmen CS dengan kondisi gugus amina terprotonasi yang berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen dengan dimer air,  $r_{\text{OH}} = 1,312069 \text{ \AA}$

Mekanisme transpor proton kedua pada model M2 ditunjukkan pada Gambar 4.26 (a), (b), dan (c). Pada Gambar 4.26 (a) hasil transpor proton pertama (PT1-M2) yang terdiri dari satu molekul air, satu ion hidronium, fragmen CS dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen (pada waktu simulasi 9,5 *fs*) dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,155682 \text{ \AA}$ . Pada waktu simulasi 9,5 – 13,5 *fs* fragmen CS mengalami rotasi dan vibrasi tekuk untuk memperoleh orientasi tepat agar dapat menerima proton dari ion hidronium baru, sedangkan ion hidronium mulai mengalami vibrasi ulur asimetris agar dapat mentransferkan protonnya ke gugus amina dari fragmen CS, sehingga diperoleh peningkatan koordinat reaksi menjadi  $r_{\text{OH}} = 1,293033 \text{ \AA}$  yang ditunjukkan pada Gambar 4.26 (b). Pada Gambar 4.26 (b) juga tergambarkan peningkatan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}}$  tersebut menyebabkan ikatan hidrogen ( $\text{O-H}\cdots\text{N}$ ) antara atom hidrogen dari ion hidronium baru dengan atom nitrogen gugus amina dari fragmen CS (akseptor proton) menjadi lebih pendek, sehingga jarak  $\text{H}^+$  ke N semakin pendek.

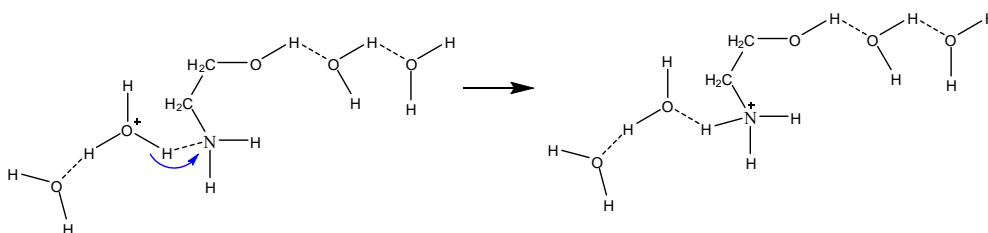
Pada mekanisme transpor proton kedua dalam model M2 tidak terbentuk intermediet, namun langsung terbentuk produk yang ditunjukkan pada Gambar 4.26 (c). Produk hasil transpor proton pada model M2 menghasilkan dua molekul air, fragmen CS dengan kondisi gugus amina terprotonasi yang berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen dengan dimer air,  $r_{\text{OH}} = 1,312069 \text{ \AA}$ . Intermediet pada transpor proton kedua pada model M2 tidak terjadi karena transpor proton dari ion hidronium ke gugus amina CS berlangsung sangat cepat. Kecepatan proses tersebut disebabkan oleh urutan donor proton  $\text{O-H} > \text{N-H}$ , sehingga tidak memerlukan halangan potensial dan waktu lama untuk ion hidronium mentransferkan protonnya ke atom nitrogen gugus amina dari fragmen CS (Abraham, 1989).

Berdasarkan mekanisme transpor proton pertama dan kedua yang terjadi dalam model M2 di atas, dapat dibuat sketsa dua dimensi mekanisme transpor proton yang terjadi dalam model M2, sebagai berikut :

Mekanisme transpor proton pertama pada model M2 (PT1-M2),



Mekanisme transpor proton kedua pada model M2 (PT2-M2),



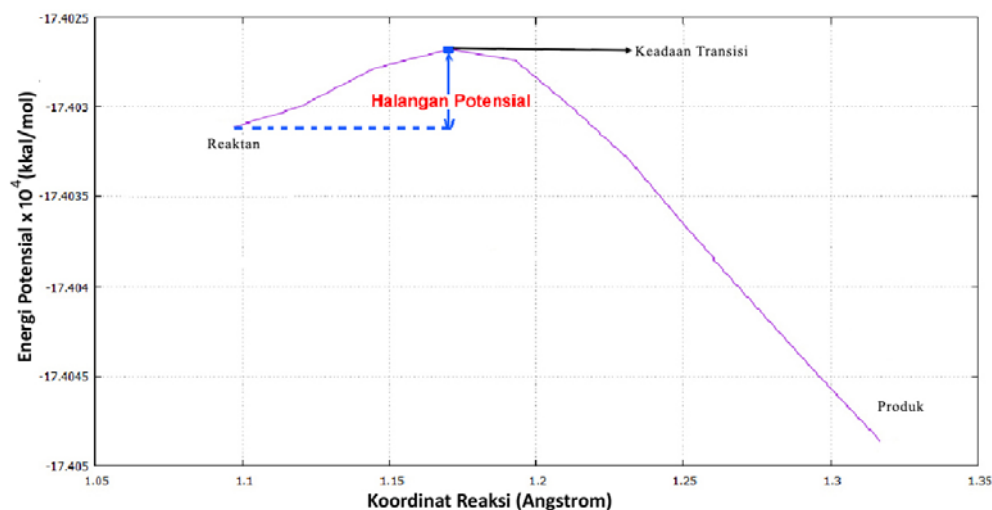
#### 4.3.3 Halangan Potensial dan Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS/PWA

Model M3 merupakan model untuk mengamati simulasi transport proton dalam membran CS/PWA. Geometri model M3 awal ditunjukkan pada Gambar 4.15 (a) dan (b). Geometri model M3 terdiri dari satu ion hidronium, satu molekul air, fragmen CS/PWA dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen. Jumlah *step* simulasi MD yang dilakukan pada simulasi M3 sebanyak 100 *step*, dengan *time step* 0.5 *fs*.

Pada model M3 terjadi transpor proton sebanyak tiga kali, yakni transpor proton dari ion hidronium ke molekul air, dari ion hidronium ke gugus amina CS dan dari gugus amina terprotonasi ke ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  dari PWA. Untuk mengamati transpor proton pertama dalam membran CS/PWA, jarak antara dua atom yang diperhatikan adalah jarak antara atom oksigen dan hidrogen (proton) dari ion hidronium yang berinteraksi elektrostatik dengan molekul air di sebelahnya, yakni  $r_{\text{COH}}$  ( $r_{\text{C}}$  = *reaction coordinate*/koordinat reaksi). Jarak O-H ( $r_{\text{COH}}$ ) awal yang

digunakan sebesar 1.071908 Å. Koordinat reaksi ini mencirikan transpor proton dari ion hidronium ke molekul air di sebelahnya dimana pada M3 telah dilibatkan membran komposit CS/PWA pada geometri model. Hasil dari simulasi ini menjelaskan proses yang terjadi pada transpor proton dalam model M3.

*Umbrella sampling* yang diterapkan pada simulasi MD model M3 dilakukan untuk waktu simulasi 2 – 7 fs dengan koordinat reaksi 1,095289 Å – 1,318480 Å. Pengambilan sampel untuk waktu simulasi dan koordinat reaksi tersebut dilakukan karena pada rentang waktu tersebut sudah terjadi transpor proton dari ion hidronium ke molekul air di sebelahnya. Halangan potensial yang mencirikan hambatan transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M3 ditentukan menggunakan  $E_a^{DFT}$  dari grafik PES yang menghubungkan energi potensial ( $E_p$ ) molekul model dengan koordinat reaksinya.



Gambar 4.27. Energi potensial versus koordinat reaksi. Koordinat reaksi merupakan jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada model M3

Halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M3 sebesar  $E_a^{DFT} = 4,44$  kkal/mol pada  $T = 353$  K yang ditunjukkan pada Gambar 4.27. Berdasarkan grafik tersebut diperoleh koordinat reaksi versus (vs) energi potensial dari reaktan, keadaan transisi dan produk pada reaksi transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M3 yaitu:  $r_{\text{OH}} = 1,095289$  Å vs  $E_p = -17,403122 \times 10^4$  kkal/mol;  $r_{\text{OH}} = 1,170138$  Å vs  $E_p = -17,402678 \times 10^4$  kkal/mol;

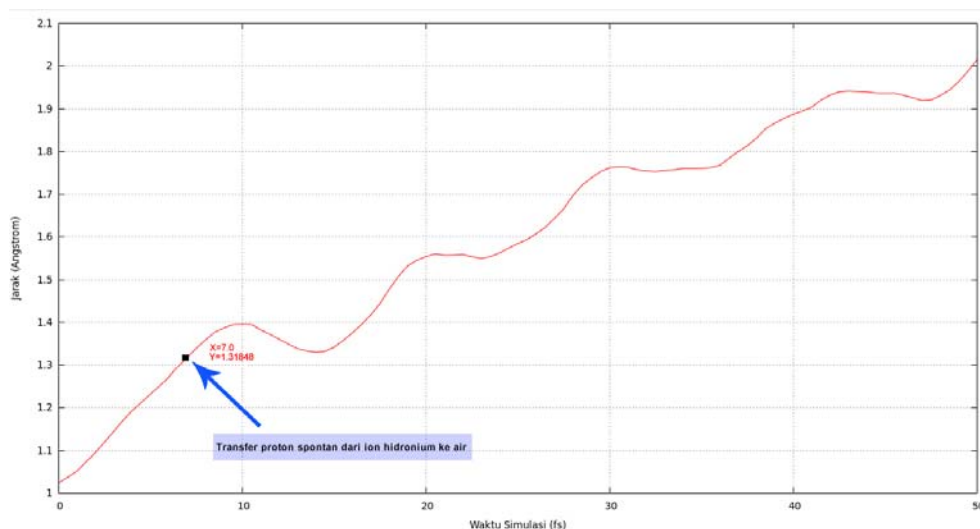
$r_{\text{OH}} = 1,318480 \text{ \AA}$  vs  $E_p = -17,404890 \times 10^4 \text{ kkal/mol}$ . Ketiga keadaan tersebut menggambarkan gerakan vibrasi molekul saat mengawali pembentukan transisi, vibrasi pada saat transisi stabil (walau sesaat) dan vibrasi saat mengakhiri transisi ke keadaan stabil selanjutnya yakni produk. Pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,170138 \text{ \AA}$ , energi potensial mencapai ketinggian tertinggi, oleh karena itu dianggap sebagai keadaan transisi. Koordinat reaksi dari reaktan ke produk terus meningkat dan diikuti dengan menurunnya energi potensial, meskipun pada keadaan transisi mengalami kenaikan energi potensial. Hal tersebut menunjukkan bahwa jarak ikatan O-H semakin memanjang untuk proses transpor proton, di mana peristiwa transpor proton dari ion hidronium ke air merupakan proses untuk mencapai geometri yang lebih stabil.

Halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M3 lebih tinggi dibandingkan dengan halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M1 dan M2. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh adanya fragmen membran komposit CS/PWA dapat meningkatkan halangan potensial, karena konformasi geometri model M3 lebih meruah dan kompleks akibat adanya fragmen CS/PWA yang terhidrasi dimer air. Energi pada fragmen CS/PWA mempengaruhi besarnya halangan potensial proses transpor proton yang terjadi di dalamnya. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Tohidian dkk. (2013) yang menyatakan bahwa interaksi elektrostatis kuat terjadi antara rantai CS bermuatan positif dengan PWA bermuatan negatif, sehingga mempengaruhi kekuatan mekanik dan halangan (*barrierity*) dari resultan fisik silang membran CS. Sifat mekanik komposit CS/PWA meningkat karena secara fisik struktur CS berikatan silang dengan PWA membentuk kompleks polielektrolit (PECs) (Cui dkk., 2005). Selain itu, energi potensial merupakan jumlah dari energi rentangan, energi bengkokan, energi torsi dan energi interaksi tak berikatan dari keseluruhan konformasi model (Calzaferri, 2000). Semakin tinggi halangan potensial maka proses transpor proton menjadi lebih sukar terjadi. Hal ini akan berdampak pada laju transportasi dan nilai konduktivitas proton dalam model.

Halangan potensial transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M3 paling tinggi dibanding halangan potensial pada model M2 dan M1, meski demikian transpor proton spontan dari ion hidronium ke air pada model M3 bisa



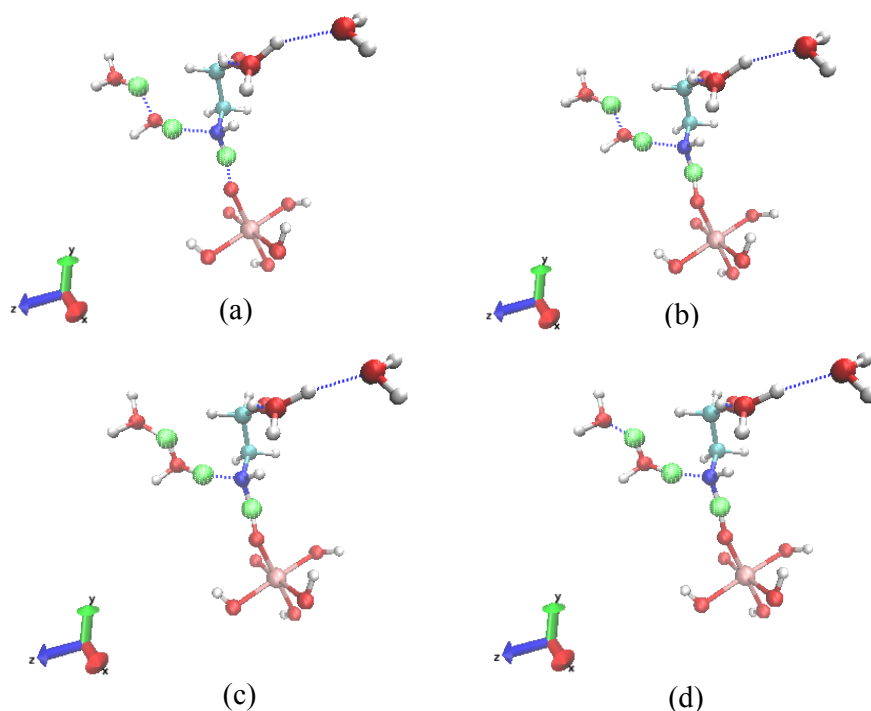
terjadi. Untuk memeriksa asumsi ini, simulasi MD dengan *umbrella sampling* dijalankan sepanjang 100 step atau selama 50 fs, dengan *time step* 0,5 fs. Dari hasil simulasi MD ini, diplot jejak jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium ( $r_{\text{OH}}$ ), sehingga diperoleh grafik plot antara waktu simulasi (fs) dengan jarak  $r_{\text{OH}}$  (Å) pada Gambar 4.28. Koordinat yang ditunjuk oleh anak panah pada grafik tersebut menunjukkan posisi di mana transpor proton spontan dari ion hidronium ke molekul air terjadi, yakni pada waktu simulasi 7,0 fs dan  $r_{\text{OH}} = 1,318480$  Å. Data ini menunjukkan bahwa proses transpor proton dari ion hidronium ke molekul air pada model M3 tidak membutuhkan waktu yang lama, sehingga asumsi bahwa transpor proton spontan dari ion hidronium ke molekul air pada M3 adalah fakta.



Gambar 4.28. Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium pada model M3. Anak panah menunjukkan posisi di mana transpor proton spontan dari ion hidronium ke air pada model M3 telah terjadi

Untuk memperjelas terjadinya transpor dari ion hidronium ke air pada model M3 dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,318480$  Å, diperlukan penjelasan mekanisme transpor proton dalam model tersebut. Dari simulasi MD dengan penerapan *umbrella sampling* diperoleh jalur mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M3 yang ditunjukkan pada Gambar 4.29 (a), (b), (c) dan (d). Proton yang mengalami transportasi ditandai dengan bola berwarna hijau. Gambar 4.29 (a) adalah posisi awal model M3 yang terdiri dari satu ion

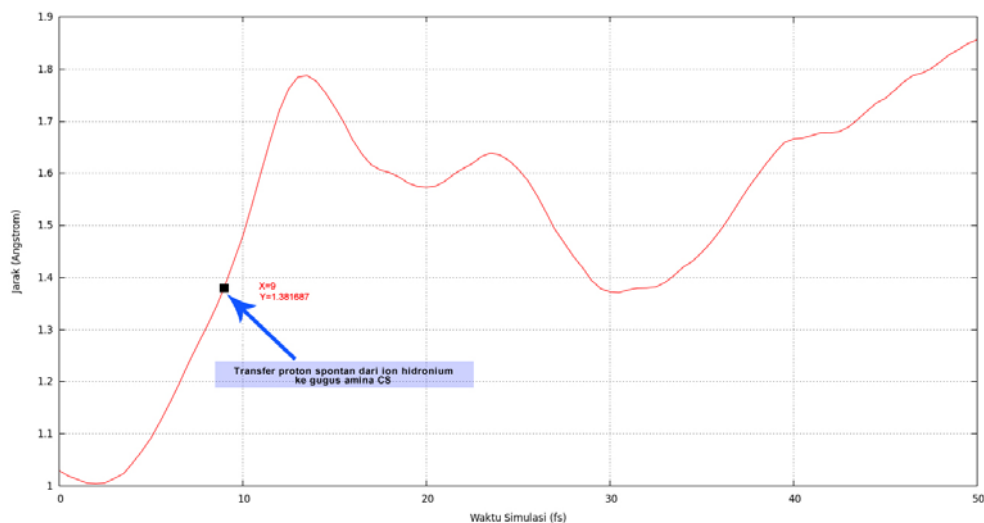
hidronium, satu molekul air, satu fragmen CS/PWA dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen dengan koordinat reaksi awal  $r_{\text{OH}} = 1,024528 \text{ \AA}$  dan waktu simulasi  $0 \text{ fs}$ . Pada waktu simulasi  $0,5 - 3 \text{ fs}$  ion hidronium mengalami rotasi agar orientasinya tepat dengan molekul air di sebelahnya yang merupakan akseptor proton dan vibrasi simetris sehingga terjadi peningkatan koordinat reaksi O-H menjadi  $r_{\text{OH}} = 1,144657 \text{ \AA}$ , fragmen CS/PWA dan dimer air masing-masing mengalami vibrasi simetris dan asimetris, yang ditunjukkan pada Gambar 4.29 (b).



Gambar 4.29. Mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke air pada model M3: (a) satu ion hidronium, satu molekul air, satu fragmen CS/PWA dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,024528 \text{ \AA}$  (b) rotasi dan vibrasi ulur simetris ion hidronium dengan  $r_{\text{OH}} = 1,143401 \text{ \AA}$ , vibrasi tekuk molekul air, vibrasi ulur simetris dari ragmen CS/PWA dan vibrasi ulur asimetris dari dimer air, (c) intermediet 1 model M3,  $r_{\text{OH}} = 1,295911 \text{ \AA}$ , dan (d) satu molekul air, satu ion hidronium, satu fragmen CS/PWA dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,318480 \text{ \AA}$

Vibrasi ulur simetris terus terjadi pada ion hidronium, sehingga koordinat reaksi terus meningkat dan menyebabkan ikatan hidrogen ( $\text{O-H}\cdots\text{O}$ ) antara atom

hidrogen dari ion hidronium dengan oksigen dari molekul air akseptor proton menjadi lebih pendek, sehingga jarak  $H^+$  ke O kiri dan ke O kanan sama besar membentuk struktur intermediet 1 model M3 ( $O-H^+-O$ ) (Gambar 4.29 (c)) yang berlangsung selama 3 fs dengan  $r_{OH} = 1,295911 \text{ \AA}$ . Dari intermediet tersebut terjadi pembalikan ikatan hidrogen dari ( $O-H\cdots O$ ) menjadi ( $O\cdots H-O$ ), sehingga terjadi transpor proton dari ion hidronium ke molekul air pada model M3 dengan koordinat reaksi  $r_{OH} = 1,318480 \text{ \AA}$  pada waktu simulasi 7 fs, yang ditunjukkan pada Gambar 4.29 (d). Ikatan kovalen antara atom oksigen dan hidrogen (proton) dari ion hidronium ( $O-H$ ) rusak pada koordinat reaksi  $r_{OH} > 1,3 \text{ \AA}$ , sehingga terjadi interaksi elektrostatik berupa ikatan hidrogen, dan atom hidrogen (proton) yang telah memanjang ke arah molekul air segera membentuk ikatan kovalen dengan oksigen dari molekul air, karena jaraknya telah memenuhi kurang dari 1,3  $\text{\AA}$  (atau jarak antar atom di mana ikatan kovalen masih terbentuk).



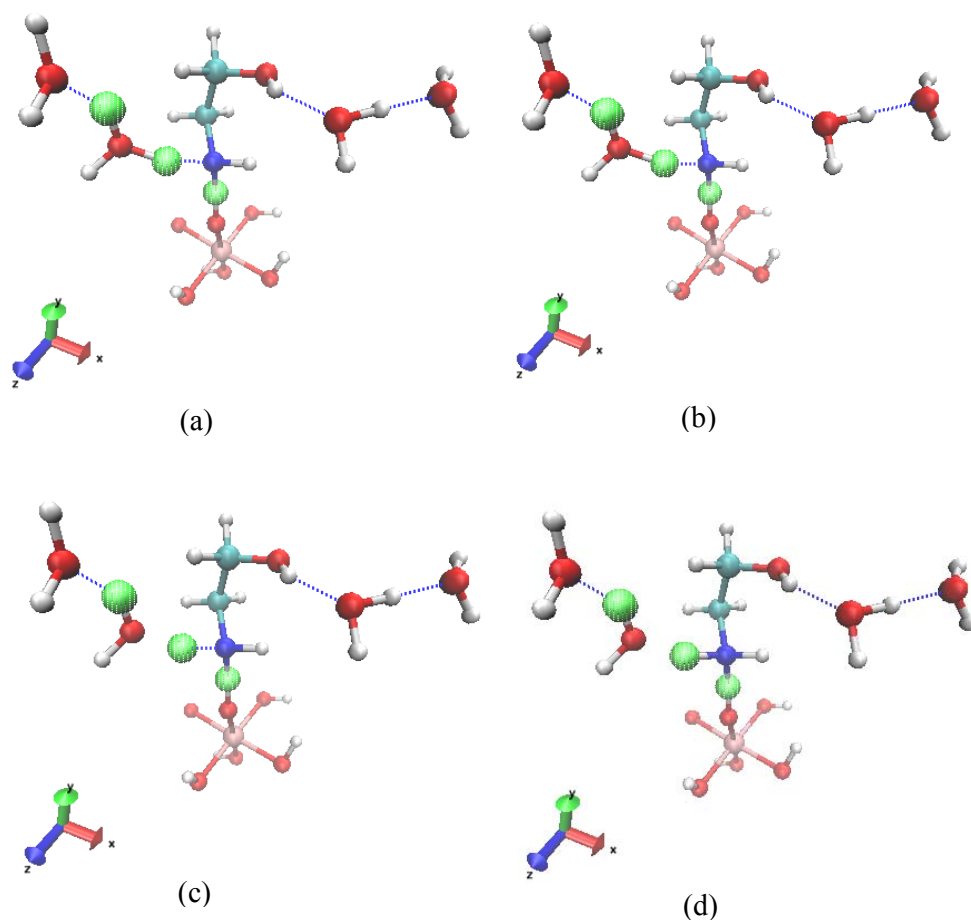
Gambar 4.30. Jejak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru pada model M3. Anak panah menunjukkan posisi di mana transpor proton kedua spontan dari ion hidronium baru ke gugus amina CS pada model M3 telah terjadi

Simulasi MD dengan *umbrella sampling* yang terus diterapkan pada M3 selama 100 fs, menghasilkan tranpor proton kedua (selanjutnya disebut PT2-M3) yang terjadi pada ion hidronium baru menuju gugus amina CS dari fragmen CS/PWA. Pada transpor proton kedua, ion hidronium baru hasil transpor proton pertama mentransferkan protonnya ke gugus amina CS dari fragmen CS/PWA

sehingga terbentuk gugus amina terprotonasi dari fragmen CS. Pada transpor proton kedua, koordinat reaksi yang diamati adalah jarak antara atom oksigen dan hidrogen dari ion hidronium baru hasil transpor proton pertama ( $r_{\text{OH}}$ ). Transpor proton spontan kedua pada model M3 ditunjukkan pada Gambar 4.30, di mana anak panah menunjukkan bahwa proses tersebut terjadi pada waktu simulasi 9 fs dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,381687 \text{ \AA}$ . Proses transpor proton kedua pada model M3 termasuk spontan dikarenakan jarak terjadinya berkelanjutan dan tidak terlalu lama dibanding terjadi transpor proton pertama pada model M3, yakni hanya berselang 2 fs.

Untuk memperjelas terjadinya transpor proton dari ion hidronium ke gugus amina CS fragmen CS/PWA pada model M3 dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,381687 \text{ \AA}$ , diperlukan penjelasan mekanisme transpor proton dalam model tersebut. Dari simulasi MD dengan penerapan *umbrella sampling* diperoleh jalur mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke gugus amina CS fragmen CS/PWA pada model M3 yang ditunjukkan pada Gambar 4.31 (a), (b), (c) dan (d). Proton yang mengalami transportasi ditandai dengan bola berwarna hijau. Gambar 4.31 (a) adalah posisi awal yang terdiri dari satu molekul air, satu ion hidronium baru, satu fragmen CS/PWA dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen dengan koordinat reaksi awal  $r_{\text{OH}} = 1,029375 \text{ \AA}$  saat waktu simulasi 7 fs.

Pada posisi awal ini, gugus amina CS mengalami ikatan silang dengan ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  dari PWA. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Cui dkk. (2005) yang menyatakan bahwa pada hasil kombinasi CS dan PWA, struktur CS secara fisik berikatan silang dengan PWA. Saat waktu simulasi 7,5 fs (Gambar 4.31 (b)), satu molekul air mengalami vibrasi tekuk, ion hidronium baru mengalami vibrasi asimetris, sehingga terjadi peningkatan koordinat reaksi menjadi  $r_{\text{OH}} = 1,267893 \text{ \AA}$ , serta fragmen CS/PWA dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatik mengalami rotasi untuk menyesuaikan orientasi dengan ion hidronium baru (donor proton) agar gugus amina CS dapat menerima proton dari ion hidronium baru.



Gambar 4.31. Mekanisme transpor proton dari ion hidronium ke gugus amina CS fragmen CS/PWA pada model M3: (a) satu molekul air, satu ion hidronium, satu fragmen CS/PWA dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatis melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{OH}} = 1,029375 \text{ \AA}$ , (b) vibrasi tekuk dari satu molekul air, vibrasi ulur asimetris dari ion hidronium dengan  $r_{\text{OH}} = 1,267983 \text{ \AA}$ , dan rotasi dari fragmen CS/PWA dengan dimer air, (c) dua molekul air yang saling berikatan hidrogen, proton tunggal berikatan hidrogen dengan gugus amina CS dari fragmen CS/PWA dan dimer air yang berikatan hidrogen dengan fragmen CS/PWA tersebut dengan  $r_{\text{OH}} = 1,338059 \text{ \AA}$ , (d) dua molekul air yang saling berikatan hidrogen, fragmen CS/PWA dengan gugus amina CS terprotonasi yang berikatan hidrogen dengan dimer air, pada kondisi ini terjadi ikatan silang dalam fragmen CS/PWA.

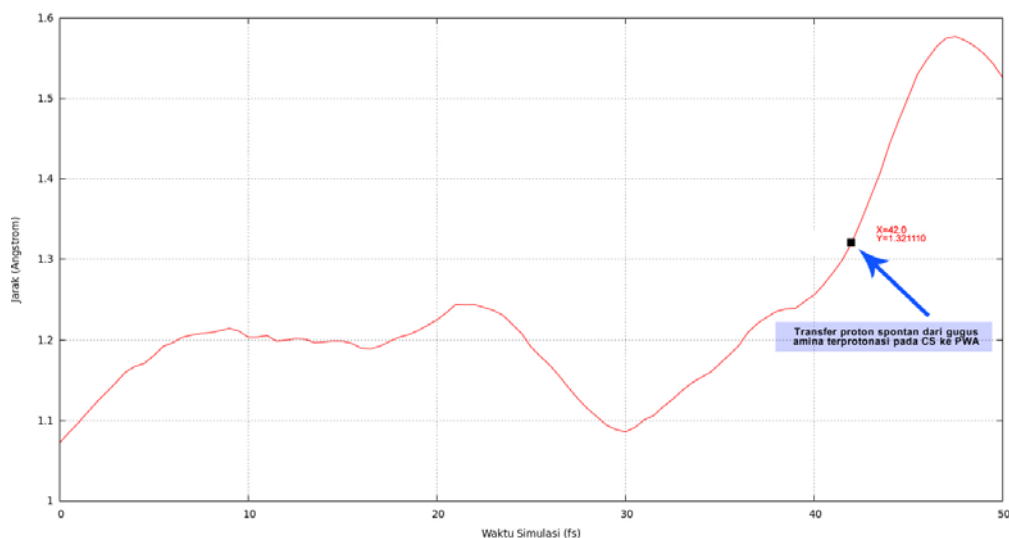
Pada waktu simulasi 8-8,5 *fs* yang ditunjukkan pada Gambar 4.31 (c), satu molekul air berotasi agar orientasinya terhadap ion hidronium baru tetap terjaga, sehingga ikatan hidrogen di antara keduanya tetap terjadi. Sementara itu, ion hidronium baru mengalami rotasi dan vibrasi ulur asimetris, sehingga koordinat

reaksi terus meningkat dan akhirnya ikatan kovalen O-H dari ion hidronium baru yang berikatan hidrogen dengan atom nitrogen gugus amina mengalami kerusakan (putus) pada koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,302787 \text{ \AA}$  sampai  $1,338059 \text{ \AA}$ . Oleh karena itu atom hidrogen (atom hidrogen bermuatan parsial positif/proton ( $\text{H}^+$ ) berada dalam kondisi tunggal) melayang dan hanya membentuk ikatan hidrogen dengan gugus amina CS tanpa membentuk ikatan kovalen dengan atom lain yang berlangsung hanya selama  $0,5 \text{ fs}$ , sehingga pada Gambar 4.31 (c) terbentuk dua molekul air yang saling berikatan hidrogen, proton tunggal berikatan hidrogen dengan gugus amina CS dari fragmen CS/PWA dan dimer air yang berikatan hidrogen dengan fragmen CS/PWA tersebut.

Pada posisi tersebut, fragmen CS/PWA dan dimer air yang saling berinteraksi melalui ikatan hidrogen mengalami vibrasi ulur asimetris akibat dari dorongan proton yang menepel dan masuk pada atom nitrogen dari gugus amina CS. Saat waktu simulasi  $9 \text{ fs}$ , gugus amina CS dari fragmen CS/PWA telah menerima proton dari ion hidronium baru, sehingga terbentuk gugus amina CS terprotonasi pada fragmen CS/PWA dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,381687 \text{ \AA}$  yang ditunjukkan pada Gambar 4.31 (d). Pada kondisi ini, tetap terjadi ikatan silang antara fragmen CS dan PWA sampai waktu simulasi  $11 \text{ fs}$ .

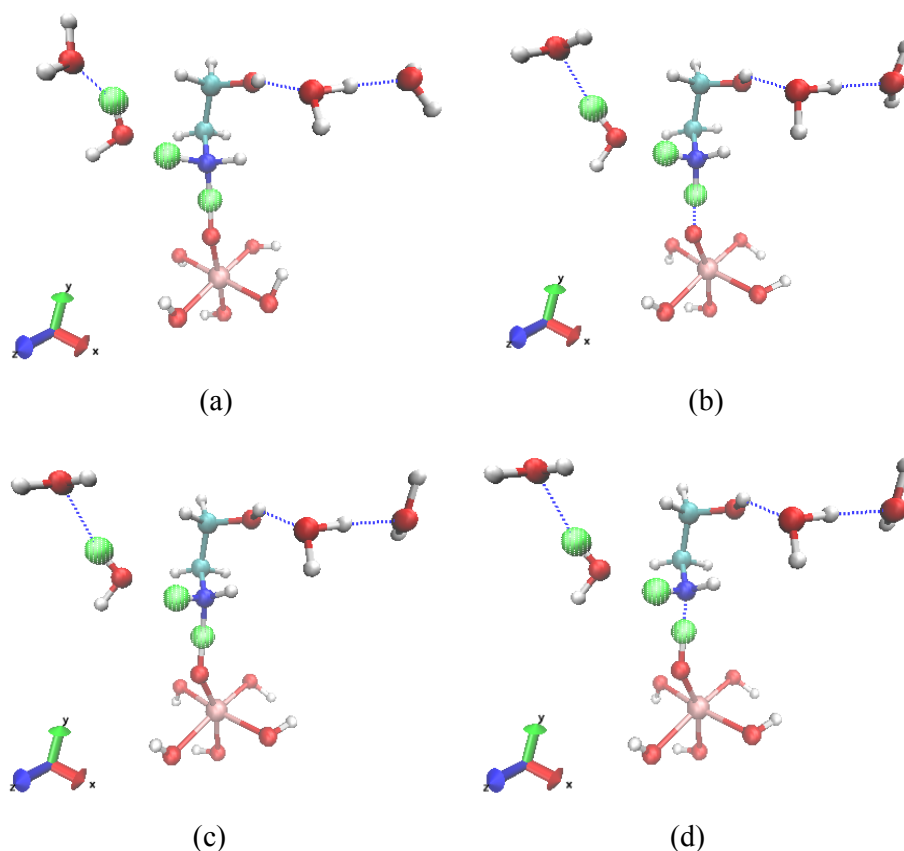
Penerapan simulasi MD dengan *umbrella sampling* pada model M3 selama  $100 \text{ fs}$ , menghasilkan tranpor proton ketiga (selanjutnya disebut PT3-M3) yang terjadi pada gugus amina CS terprotonasi menuju ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  PWA pada model M3. Pada tranpor proton ketiga, gugus amina CS terprotonasi pada fragmen CS/PWA hasil tranpor proton kedua mentransferkan protonnya ke ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  dari fragmen CS/PWA sehingga terbentuk molekul  $\text{WO}_6\text{H}_6$  pada fragmen CS/PWA. Pada tranpor proton ketiga, koordinat reaksi yang diamati adalah jarak antara atom nitrogen dan hidrogen gugus amina CS terprotonasi hasil tranpor proton kedua ( $r_{\text{NH}}$ ). Tranpor proton spontan ketiga pada model M3 ditunjukkan pada Gambar 4.32, di mana anak panah menunjukkan bahwa proses tersebut terjadi pada waktu simulasi  $42 \text{ fs}$  dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,321110 \text{ \AA}$ . Proses tranpor proton ketiga pada model M3 termasuk spontan meskipun harus melewati intermediet 1 dari tranpor proton pertama dan intermediet 2 dari

transpor proton ketiga pada model M3 dan waktu simulasi 42 fs, dikarenakan jarak terjadinya berkelanjutan dan tetap terjadi pada ikatan kovalen N-H > 1,3 Å.



Gambar 4.32. Jejak antara atom nitrogen dan hidrogen dari gugus amina CS terprotonasi dari fragmen CS/PWA baru pada model M3. Anak panah menunjukkan posisi di mana transpor proton ketiga spontan dari gugus amina CS terprotonasi ke ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  PWA pada model M3 telah terjadi

Untuk memperjelas terjadinya transpor proton dari gugus amina CS terprotonasi ke ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  PWA pada model M3 dengan koordinat reaksi  $r_{\text{OH}} = 1,321110$  Å, diperlukan penjelasan mekanisme transpor proton dalam model tersebut. Dari simulasi MD dengan penerapan *umbrella sampling* diperoleh jalur mekanisme transpor proton dari gugus amina CS terprotonasi ke ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  PWA pada model M3 yang ditunjukkan pada Gambar 4.33 (a), (b), (c) dan (d). Proton yang mengalami transportasi ditandai dengan bola berwarna hijau. Gambar 4.33 (a) adalah posisi awal yang terdiri dari dua molekul air, satu fragmen CS/PWA yang berikatan hidrogen dengan dimer air dengan koordinat reaksi awal  $r_{\text{NH}} = 1,214329$  Å saat waktu simulasi 9 fs. Saat waktu simulasi 9,5-36,5 fs yang ditunjukkan pada Gambar 4.33 (b), dua molekul air mengalami rotasi, vibrasi tekuk dan ulur asimetris, gugus amina CS pada fragmen CS dan fragmen PWA serta dimer air mengalami vibrasi ulur asimetris, sehingga koordinat reaksi mengalami peningkatan maupun penurunan sampai menjadi  $r_{\text{NH}} = 1,209551$  Å.



Gambar 4.33. Mekanisme transpor proton dari gugus amina CS terprotonasi ke ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  PWA pada model M3: (a) dua molekul air, fragmen CS/PWA dengan kondisi gugus amina CS terprotonasi dan dimer air yang saling berinteraksi elektrostatik melalui ikatan hidrogen,  $r_{\text{CNH}} = 1,214329 \text{ \AA}$ , (b) rotasi, vibrasi tekuk dan ulur asimetris dari dua molekul air, serta vibrasi ulur asimetris dari fragmen CS/PWA dan dimer air,  $r_{\text{CNH}} = 1,209551 \text{ \AA}$ , (c) intermediet 2 pada model M3,  $r_{\text{CNH}} = 1,299434 \text{ \AA}$ , (d) dua molekul air yang saling berikatan hidrogen, fragmen CS/PWA dengan kondisi ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  PWA telah menerima proton dari gugus amina CS terprotonasi membentuk molekul  $\text{WO}_6\text{H}_6$  dan dimer air yang berikatan hidrogen dengan fragmen CS/PWA.

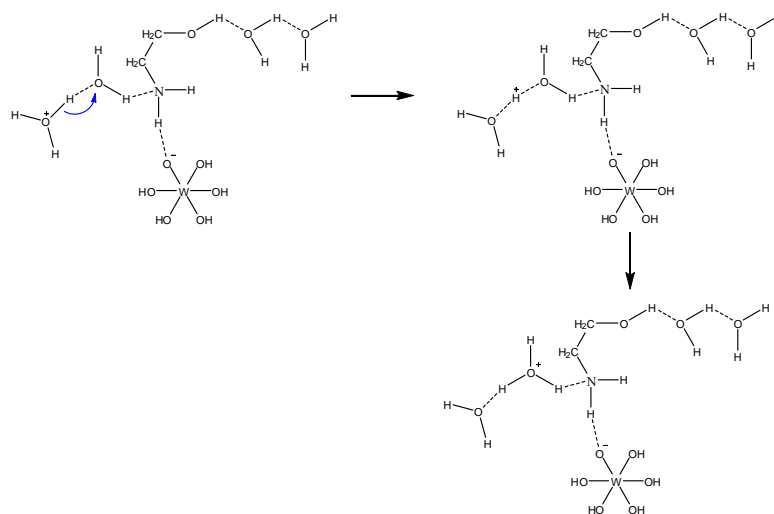
Pada Gambar 4.33 (b) fragmen PWA tidak mengalami rotasi karena sebelumnya telah berikatan silang dengan fragmen CS, sehingga orientasi masih tepat. Vibrasi ulur asimetris pada gugus amina CS fragmen CS pada Gambar 4.33 (b) menyebabkan terjadinya penurunan dan peningkatan koordinat reaksi, sehingga ikatan hidrogen ( $\text{N-H}\cdots\text{O}$ ) memendek dan membentuk ( $\text{N-H}^+-\text{O}$ ) sampai diperoleh jarak  $\text{H}^+$  ke N sama besar dengan jarak  $\text{H}^+$  ke O (terbentuk intermediet 2



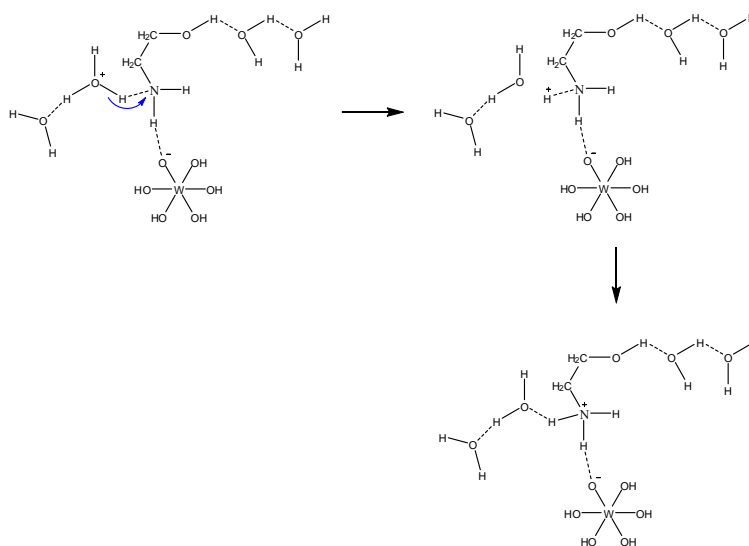
pada model M3) dengan koordinat reaksi  $r_{\text{NH}} = 1,299434 \text{ \AA}$  yang berlangsung selama 4,5 fs. Pada Gambar 4.33 (d) telah terjadi transpor proton dari gugus amina CS terprotonasi ke ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  fragmen PWA sehingga terbentuk molekul  $\text{WO}_6\text{H}_6$ . Transpor proton dari gugus amina CS terprotonasi ke ion tungsten (PWA) dapat terjadi karena gugus amina CS terprotonasi lebih asam daripada ion tungsten (Cui dkk., 2005).

Berdasarkan mekanisme transpor proton pertama, kedua dan ketiga yang terjadi dalam model M3 di atas, dapat dibuat sketsa dua dimensi mekanisme transpor proton yang terjadi dalam model M3, sebagai berikut :

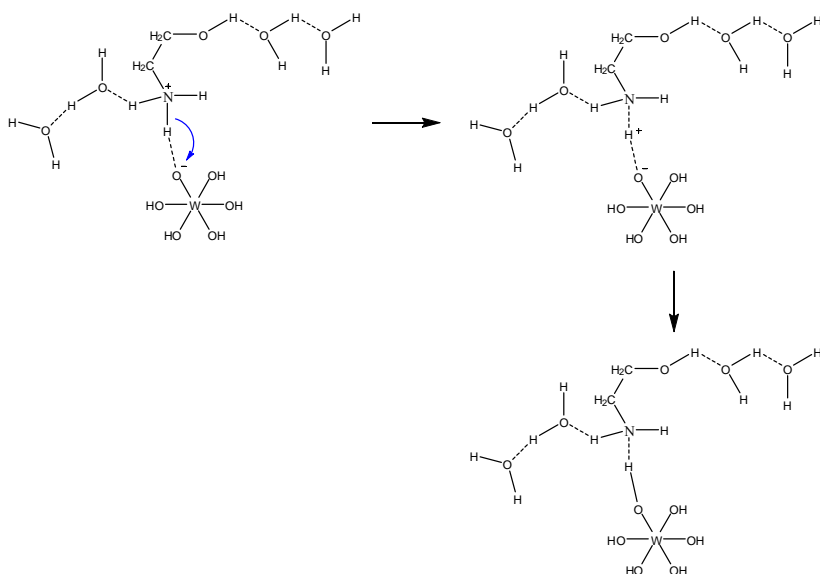
Mekanisme transpor proton pertama pada model M3 (PT1-M3),



Mekanisme transpor proton kedua pada model M3 (PT2-M3),



Mekanisme transpor proton ketiga pada model M3 (PT3-M3),

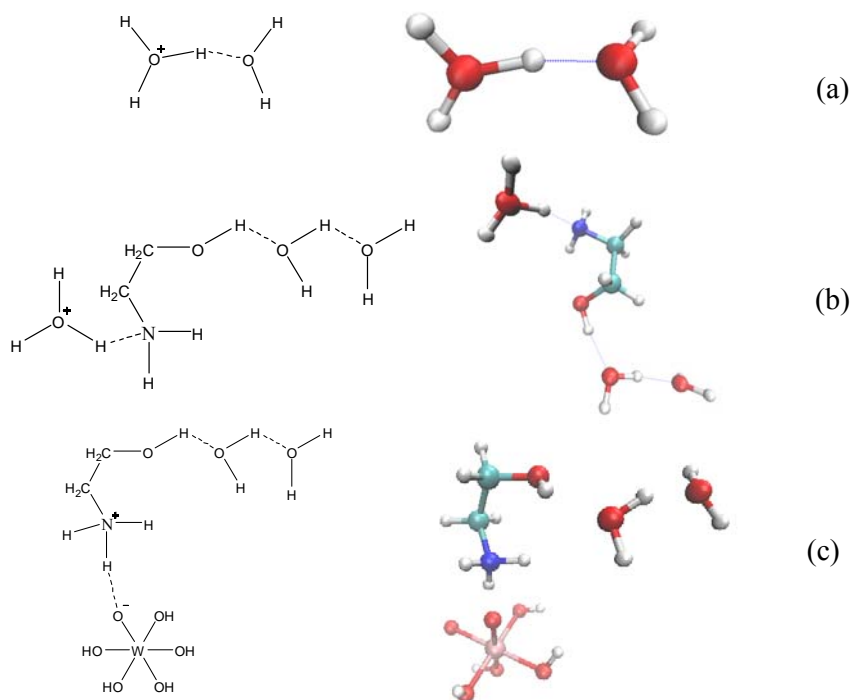


Dari hasil transpor proton pertama dan kedua/balik pada model M1, transpor proton pertama dan kedua pada model M2, dan transpor proton pertama, kedua dan ketiga pada M3 dapat disimpulkan bahwa ikatan kovalen O-H dari ion hidronium dan N-H dari gugus amina CS terprotonasi dapat mentransferkan protonnya ( $H^+$ , bentuk tunggal) atau melepaskan atom H nya pada jarak ikatan kovalen O-H dan N-H sebesar  $> 1,3 \text{ \AA}$ . Sedangkan panjang ikatan kovalen normal sebesar  $0,96 \text{ \AA}$  dan ikatan hidrogen dalam air sebesar  $1,97 \text{ \AA}$  (Ophardt, 2003). Selain itu, gerak molekul yang terlibat pada mekanisme transpor proton adalah seluruh gerak molekul, baik vibrasi, rotasi maupun translasi. Namun yang paling dominan terlibat pada keadaan awal, transisi dan akhir adalah vibrasi dan rotasi.

Transportasi proton dari ketiga model tersebut dapat terjadi karena sesuai hasil perhitungan energi QM/MM pada sub bab 4.2, energi potensial yang mengarah ke proses transpor proton dari setiap model menurun menuju kondisi yang lebih stabil. Jadi, alur transpor proton terjadi dari potensial tinggi menuju potensial rendah. Hal ini telah sesuai dengan Hukum Termodinamika ke-1 dan Hukum Termodinamika ke-2 sesuai persamaan (2.25) pada Bab 2, bahwa  $\Delta H$  yang terjadi pada transpor proton pada masing-masing model di atas berharga negative atau menuju ke nilai  $\Delta H$  terendah.

#### 4.3.4 Perhitungan Konduktivitas Proton

Perhitungan nilai konduktivitas proton dalam penelitian dilakukan pada model-model berikut: konduktivitas proton dalam air diwakili oleh transpor proton pada model M1 ditunjukkan pada Gambar 4.34 (a) yang terdiri dari satu ion hidronium dan satu molekul air (ion Zundel); konduktivitas proton dalam fragmen CS diwakili oleh model M2-conductivity ditunjukkan pada Gambar 4.34 (b) yang terdiri dari satu ion hidronium, fragmen CS dan dimer air; konduktivitas proton dalam fragmen CS/PWA diwakili oleh model M3-conductivity ditunjukkan pada Gambar 4.34 (c) yang terdiri dari fragmen CS dengan kondisi amina terprotonasi yang berinteraksi elektrostatis dengan fragmen PWA, dan dimer air. Sedangkan konduktivitas proton dalam membran komposit CS/PWA dihitung dari penjumlahan konduktivitas proton pada model M2-conductivity dan M3-conductivity. Selanjutnya, konduktivitas proton dalam model membran komposit CS/PWA untuk sistem DMFC dapat dihitung dari penjumlahan konduktivitas proton pada model M1, M2-conductivity dan M3-conductivity.



Gambar 4.34. Model dua dan tiga dimensi untuk perhitungan konduktivitas proton dalam (a) air (M1), (b) fragmen CS (M2-conductivity), dan (c) fragmen CS/PWA (M3-conductivity)

Model untuk perhitungan transpor proton merupakan ringkasan dari model untuk pengamatan mekanisme transpor proton pada simulasi MD di atas (model M1, M2, dan M3), karena untuk mengamati nilai konduktivitas proton, hanya satu perubahan jarak ikatan atau gerakan ikatan yang diamati dalam satu simulasi. Hal ini sesuai dengan, hasil penelitian Atkins (1990) yang menyatakan bahwa, konduktivitas listrik dari larutan elektrolit dapat diukur dengan mempelajari gerakan ion dalam larutan. Konsep sentral yang digunakan pada penafsiran pengukuran konduktivitas proton adalah makin besar mobilitas proton dalam membran, makin besar pula kontribusinya pada konduktivitas membran. Proton, walaupun sangat kecil, mempunyai konduktivitas molar atau konduktivitas ion pembatas dalam air yang sangat tinggi, yakni pada 298 K sebesar  $349,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Konduktivitas diatur oleh laju rotasi molekul air ke dalam orientasi yang dapat menerima dan mendonorkan proton, dan laju penerobosan proton dari satu ujung ikatan hidrogen ke ujung lainnya, dari  $\text{O-H}\dots\text{O}$  ke  $\text{O}\dots\text{H-O}$  (Agmon, 1995).

Masing-masing nilai konduktivitas proton tersebut dihitung menggunakan persamaan Einstein bagian pertama (3.1) pada Bab 3 dan hasil perhitungannya ditampilkan pada sub-bab E.5 Lampiran E. Dari perhitungan tersebut diperoleh nilai konduktivitas proton dalam air/ion zundel yang diwakili oleh model M1 sebesar  $96,65317248 \text{ S cm}^{-1}$ , dalam fragmen CS yang diwakili oleh model M2-conductivity sebesar  $0,853907 \text{ S cm}^{-1}$ , dan dalam fragmen CS/PWA yang diwakili oleh model M3-conductivity sebesar  $0,805542 \text{ S cm}^{-1}$ .

Berdasarkan hasil perhitungan konduktivitas proton di atas dapat dihitung nilai konduktivitas proton dalam membran komposit CS/PWA sebesar  $1,659449 \text{ S cm}^{-1}$ . Sedangkan nilai konduktivitas proton keseluruhan atau konduktivitas proton dalam model membran komposit CS/PWA untuk sistem DMFC sebesar  $98,312621 \text{ S cm}^{-1}$ . Pada nilai konduktivitas proton untuk sistem DMFC, nilai konduktivitas dalam air dilibatkan karena dalam sistem DMFC, sebelum proton melewati membran, proton terlebih dahulu melewati air. Dari hasil tersebut, nampak bahwa nilai konduktivitas proton dalam air, fragmen CS, fragmen CS/PWA semakin menurun, hal ini dikarenakan pada konduktivitas proton dalam air halangan potensial yang harus dilewati proton lebih sederhana dari halangan

potensial yang harus dilewati proton dalam fragmen CS dan CS/PWA. Sehingga konduktivitas proton dalam fragmen CS menurun diikuti dengan penurunan konduktivitas proton dalam fragmen CS/PWA yang halangan potensialnya semakin besar.

#### 4.3.5 Perbandingan dengan Hasil Eksperimen

Nilai konduktivitas proton dalam membran komposit CS/PWA yang dihasilkan dari simulasi MD dengan penerapan *umbrella sampling* pada suhu 353 K atau 80 °C sebesar  $1,659449 \text{ S cm}^{-1}$ . Sedangkan nilai konduktivitas proton dalam membran komposit CS/PWA berdasarkan hasil eksperimen laboratorium yang dilakukan oleh Cui dkk. (2005) dan Suharini (2015) pada suhu 80 °C berturut-turut sebesar  $0,024 \text{ S cm}^{-1}$  dan  $0,00000025 \text{ S cm}^{-1}$ . Dari hasil tersebut nampak bahwa konduktivitas proton hasil simulasi MD dengan penerapan *umbrella sampling* lebih besar daripada eksperimen laboratorium. Perbedaan signifikan tersebut dikarenakan pada simulasi MD perhitungan hanya melibatkan fragmen molekul membran saja, bukan keseluruhan molekul dan pelarut yang terbilat seperti pada eksperimen laboratorium. Hasil simulasi MD pada membran komposit CS/PWA menunjukkan halangan potensial terjadinya transpor proton sebesar 4,44 kkal/mol (lebih besar daripada halangan potensial terjadinya transpor proton dari gugus guanidinium ke air terdekat sebesar 3 kkal/mol yang dilakukan Ivchenko dkk. (2014) sehingga kemampuan mentranspor protonnya juga semakin sulit dan menghasilkan konduktivitas proton yang lebih rendah.

Perbedaan nilai konduktivitas proton dalam membran komposit CS/PWA hasil simulasi MD dengan eksperimen laboratorium milik Cui dkk. (2005) dan Suharini (2015) berturut-turut sebesar  $1,635449 \text{ S cm}^{-1}$  dan  $1,65944875 \text{ S cm}^{-1}$  atau rata-rata sebesar  $1,647448875 \text{ S cm}^{-1}$  atau dalam dimensi  $10^0$  sampai  $10^1$ . Dalam penelitian yang dilakukan Chavez dkk. (2005), simulasi MD pada rata-rata nilai konduktivitas ion membran kitosan yang terdiri dari dua rantai polimer kitosan dengan 12 monomer kitosan terprotonasi, satu ion hidronium, satu ion hidroksida, 200 molekul air dan 12 ion sulfat menghasilkan konduktivitas ion dalam membran kitosan sebesar  $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  dengan *error* sebesar  $2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ . Perhitungan konduktivitas ion tersebut juga menggunakan persamaan (3.1).

Pada penelitian Chavez dkk. (2005) dilibatkan banyak molekul pelarut dan ion lainnya, sehingga menghasilkan konduktivitas ion yang lebih rendah dari hasil penelitian ini yang hanya melibatkan molekul fragmen dari membran. Dari beberapa hasil penelitian tersebut, nampak bahwa keterlibatan kuantitas molekul dan ion berpengaruh pada konduktivitas proton yang terjadi dalam membran.

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

## BAB 5

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil dan pembahasan di atas, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Penjelasan mekanisme transpor proton pada model membran kitosan/asam fosfatungstat secara teoritis menggunakan pendekatan komputasi adalah mekanisme transpor proton terjadi melalui tiga tahap yang melibatkan gerak vibrasi ulur simetris, asimetris, tekuk dan rotasi molekul. Tahap pertama terjadi pada transpor proton dari ion hidronium ke molekul air dengan koordinat reaksi atau jarak ikatan O-H dari ion hidronium sebesar 1,318480 Å yang menghasilkan molekul air dan ion hidronium baru. Tahap kedua terjadi pada transpor proton dari ion hidronium baru ke gugus amina kitosan menghasilkan gugus amina terprotonasi pada kitosan dengan koordinat reaksi O-H dari ion hidronium baru sebesar 1,381687 Å. Tahap ketiga terjadi pada transpor proton dari gugus amina terprotonasi pada kitosan ke ion  $\text{WO}_6\text{H}_5^-$  pada asam fosfatungstat menghasilkan molekul  $\text{WO}_6\text{H}_6$  dengan koordinat reaksi N-H dari gugus amina terprotonasi sebesar 1,321110 Å. Ikatan kovalen O-H dari ion hidronium dan N-H dari gugus amina kitosan terprotonasi dapat mentransferkan protonnya ( $\text{H}^+$ , bentuk tunggal) atau melepaskan atom H nya pada jarak ikatan kovalen O-H dan N-H sebesar  $> 1,3$  Å. Halangan potensial terjadinya transpor proton dalam model membran kitosan/asam fosfatungstat sebesar 4,44 kkal/mol.
2. Nilai konduktivitas proton pada model membran komposit kitosan/asam fosfatungstat secara teoritis pada suhu 353 K sebesar  $1,659449 \text{ S cm}^{-1}$ . Nilai tersebut dihasilkan dari pendekatan komputasi menggunakan simulasi MD dengan penerapan *umbrella sampling*.
3. Perbedaan nilai konduktivitas proton dalam membran komposit kitosan/asam fosfatungstat secara teoritis yang dihasilkan dari pendekatan komputasi menggunakan simulasi MD dan hasil eksperimen laboratorium pada suhu



353K rata-rata sebesar  $1,647448875 \text{ S cm}^{-1}$  atau dalam dimensi  $10^0$  sampai  $10^1$ .

## **5.2 Saran**

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengamati secara detail batas gerakan vibrasi ulur simetris, asimetris, dan tekuk serta rotasi dan translasi yang terjadi dalam mekanisme transpor proton dalam membran komposit kitosan/asam fosfotungstat. Selain itu, diperlukan literatur detail dan pemahaman mendalam terhadap program CP2K dan teknik analisis data yang digunakan agar bisa bekerja lebih cepat dan tidak mempelajari program dari awal.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abraham, M. H., Duce, P. P., Prior, D. V. Barratt, D. G., Morris, J. J., and Taylor P. J., (1989), "Hydrogen Bonding. Part 9. Solute proton donor and protonacceptor scales for use in drug design", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1355-1375.
- Ab initio molecular dynamics, [https://www.cp2k.org/exercises:2015\\_pitt:aimd](https://www.cp2k.org/exercises:2015_pitt:aimd), (Diakses pada 10 Agustus 2015).
- Activation Energy, <http://www.biology.arizona.edu/>, (Diakses pada 28 November 2015).
- Agostini, Federica, (2009), *Study of the transfer process of one excess proton in water via molecular dynamics simulations*, Thesis (Doctor of Philosophy). Sapienza Universita Di Roma.
- Agmon, N., (1995), "The Grotthuss Mechanism", *Chemical Physics Letters*, 244, 456-452.
- Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Hasran, U. A., dan Daud, W. R. W, (2010), "Overview of Hybrid Membranes for Direct-Methanol Fuel-Cell Applications". *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2160-2175.
- Alam, M. N., (2014), *Pengaruh Modifikasi Silan terhadap Konduktivitas Proton dan Permeabilitas Metanol Membran Komposit Kitosan-MMT Termomodifikasi pada Aplikasi DMFC*, Tesis Magister, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Antolini E., dan Gonzalez E. R., (2010), "*Tungsten-based materials for fuel cell*", *Applications Applied Catalysis B: Environmental*, 96, 245-266.
- Arico A.S., Baglio, V. dan Antonucci, V., (2009), *Direct Methanol Fuel Cells : History, Status and Perspectives in Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells*. Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Arif, Rahmatulloh, (2013), *Korelasi Konsentrasi Silan dan Suhu Operasi terhadap Konduktivitas Proton Membran Komposit Kitosan-Abu Layang Termomodifikasi*, Tesis Magister, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Arkles, (2006), *Hidrophobicity, Hidrophilicity, and Silane*, Gelest Inc., Morrisville, PA.
- Atkins, P., W., (1990), *Physical Chemistry*, 4<sup>th</sup> edition, Oxford University Press, Oxford.

- Auto Optimization Tool. [http://avogadro.cc/wiki/AutoOptimization\\_Tool](http://avogadro.cc/wiki/AutoOptimization_Tool). (Diakses pada 15 Januari 2016).
- Avogadro-the advanced molecular editor and visualizer. <http://avogadro.org/> (Diakses pada 1 Mei 2015).
- Baker, L. C. W. dan Glick, D. C., (1998), "Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation", *Chemical Reviews*, 98 (1), pp 3–50.
- Barrow, G.M. 1996. *Physical Chemistry 6<sup>th</sup> edition*. New York: The Mc.Graw-Hill Company, Inc.
- Bhorodwaj, S. K., dan Dutta, D. K., (2010), "Heteropoly acid supported modified Montmorillonite clay: An effective catalyst for the esterification of acetic acid with sec-butanol", *Application Catalyst Journal*, 378, 221-226.
- Calzaferri, G., Rytz, R., Brändle, M., Brühwiler, D., dan Glaus, S., (2000), ICONEDiT, "Extended Hückel Molecular Orbital and Transition Dipole Moment Calculations", <http://iacrs1.unibe.ch>, diakses pada 2 Maret 2016.
- Champagne, B.; Perpète, E.A.; Van Gisbern, S.J.A.; Baerends, E.J.; Snijers, C.S; Levine, B.F. and Bethea, C.G. (1975), *Journal of Chemical Physics*, 63, 2668.
- Chaplin, Martin, (2015a), *Hydrogen Ion*, Water Structure and Science, ([http://www.lsbu.ac.uk/water/hydrogen\\_ions.html](http://www.lsbu.ac.uk/water/hydrogen_ions.html)), Diakses pada 12 Agustus 2015.
- Chaplin, Martin, (2015b), *Grotthuss Mechanism*, Water Structure and Science, (<http://www.lsbu.ac.uk/water/grotthuss.html>), Diakses pada 15 Agustus 2015.
- Chigwada, G., Wang, D., Jiang, D.D. dan Wilkie C.A., (2006), "Styrenic Nanocomposites Prepared Using a Novel Biphenyl-Containing Modified Clay", *Polymer Degradation and Stability*, 91, 755-762.
- Choe, Y.-K., Tsuchida, E., Ikeshoji, T., Yamakawa, S., dan Hyodo, S.-A. (2009), "Nature of Proton Dynamics in a Polymer Electrolyte Membrane, Nafion: a First-Principles Molecular Dynamics Study", *Journal of Physial Chemistry*, 11, 3892–3899.
- Colicchio, I., Wen, F., Keul, H., Simon, U., dan Moeller, M., (2008), "Sulfonated poly(ether ether ketone)–silica membranes doped with phosphotungstic acid. Morphology and proton conductivity", *Journal of Membrane Science*, 326, 45–57.
- CP2K project page. <http://cp2k.org> (Diakses pada 5 Juni 2014).

- CP2K version 2.2.426-6, the CP2K developers group (2013). CP2K is freely available from <http://www.cp2k.org/download> (Diakses pada Maret 2014).
- CPMD consortium page. <http://www.cpmc.org> (Diakses pada 7 Oktober 2014).
- Cui, Z., Liu, C., Lu, T., dan Xing W., (2007), "Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Phosphotungstic Acid as Proton-Conducting Membranes for Direct Methanol Fuel Cells". *Journal of Power Sources*, 167, 94–9.
- Cukierman, S. Et tu, (2006), "Grotthuss and other unfinished stories", *Biochimica et Biophysica Acta – Bioenergetics*, 1757, 876–885.
- de Grotthuss, C.J.T. (1806). "Sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique". *Annales de chimie et de physique*. 58: 54–73.
- Decoursey, T. E., (2003), "Voltage-Gated Proton Channels and Other Proton Transfer Pathways", *Physiological Review*, 83, 475-579.
- Deluca, N.W. dan Elabd, Y.A., (2006), "Polymer Electrolyte Membranes for The Direct Methanol Fuel Cell; a Review", *Journal Polymer Science Part B Polymer Physics*, 44, 2201-2213.
- Devanathan, R., Idupulapati, N., Bear, M.D., Mundy, C.J., dan Dupuis, M., (2013), "Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of Proton Hopping in a Model Polymer Membrane", *Journal of Physial Chemistry*, 117, 16522–16529.
- Devanathan, R., (2008), "Recent Developments in Proton Exchange Membranes for Fuel Cells". *Energy Enviro*, 1, 101–119.
- Dhuhita, A., Arti, D.K., dan Kusworo, T. D., (2010), *Karakterisasi dan Uji Kinerja Speek, cSMM dan Nafion untuk Aplikasi Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)*, Skripsi, Universitas Diponegoro.
- Faheem, U. (2008). "Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals", *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, 39A, 2804-2814.
- Feng, S. dan Voth, G. A., (2011), "Proton Solvation and Transport in Hydrated Nafion", *J. Phys. Chem.*, 115, 5903–5912.
- Fessenden R. J., and Fessenden, J. S., (1986). *Kimia Organik Jilid I*, Edisi Ketiga, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Frigato, T., Gu, W., dan Helms, V., (2010), "Atomistic Simulation of Water Percolation and Proton Hopping in Nafion Fuel Cell Membrane", *Journal of Physial Chemistry*, 114, 13681–13690.

- Foresman, J. B. dan Frisch, A., (2000), *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Second Edition, Gaussian, Inc., U.S.A.
- Fu, Tiezhu., Zhiming Cui., Shuangling Zhongc., Yuhua Shid., Chengji Zhaoa., Gang Zhanga., Ke Shaoa., Hui Naa. dan Wei, Xing, (2008), “Sulfonated Poly(ether ether ketone)/Clay-SO<sub>3</sub>H Hybrid Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells”. *Journal of Power Sources*, 185, 32–39.
- Gao, Y., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Jian, X., Mikhailenko, S.D., Wang, K. dan Kaliaguine, S., (2003), “Sulfonation of Poly(Phthalazinones) with Fuming Sulfuric Acid Mixtures for Proton Exchange Membrane Materials”. *Journal of Membrane Science*. 227: 39-50.
- Gaussian Official Website*. [http://www.gaussian.com/g\\_prod/g09.htm](http://www.gaussian.com/g_prod/g09.htm) (Diakses pada 7 Oktober 2014).
- GaussView Official Website* [http://www.gaussian.com/g\\_prod/gv5.htm](http://www.gaussian.com/g_prod/gv5.htm) (Diakses pada 5 Mei 2015)
- Ghysels, An. Toon Verstraelen, Karen Hemelsoet, Michel Waroquier, dan Veronique Van Speybroeck, (2010), “TAMkin: A Versatile Package for Vibrational Analysis and Chemical Kinetics”. *Journal of Chemistry*, 2010, 50, 1736–1750.
- GLE4MD-GLE Input generator, (Diakses pada 13 Agustus 2015). <http://epflcosmo.github.io/gle4md/index.html?page=matrix&kind=optimal&tgt=kv&range=4-4&w0=40&uw0=cm1&outmode=cp2k&aunits=ps>
- Gnuplot homepage. <http://www.gnuplot.info/> (Diakses pada 18 November 2015).
- Gosalawit, R., Suwabun C., Sergey S., dan Suzana P. N, (2008), “Sulfonated Montmorillonite/Sulfonated Poly(ether-ether- ketone) (SMMT/SPEEK) Nanocomposite Membrane for Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs)”, *Journal of Membrane Science*, 323, 337–346.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H., (2010), “A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu”, *Journal of Chemical Physics*, 132 (15), 154104.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., dan Krieg, H., (2006), “Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction”, *Journal of Computational Chemistry*, 27 (15), 1787-1799.
- Gust, D., Moore, T. A., dan Moore, A. L., “Mimicking Photosynthetic Solar Energy Transduction”, *Accounts of Chemical Research*., 34, 40–48.
- Habenicht, B. F., Paddison, S. J., dan Tuckerman, M. E., (2010), “The Effects of the Hydrophobic Environment on Proton Mobility in Perfluorosulfonic Acid

- Systems: an Ab Initio Molecular Dynamics Study”, *Journal of Material Chemistry*, 20, 6342–6351.
- Hasani, M. M., Dashtimoghadam, E., Majedi, F. S., dan Kabiri, K., (2009), “Nafion/Bio-Functionalized Montmorillonite Nanohybrids as Novel Polyelectrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 190, 318–321.
- Hasted, J. B., (1972), *Liquid water: Dielectric properties, in Water A comprehensive treatise*, Volume 1, Edition. F. Franks, Plenum Press, New York, pp. 255-309.
- Hendri, J. (2008), “Teknik Deproteinasi Kulit Rajungan (*Portunus Pelagious*) secara Enzimatis dengan Menggunakan Bakteri *Pseudomonas Aeruginosa* untuk Pembuatan Polimer Kitin dan Deasetilasinya”, Seminar Hasil Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat. Universitas Lampung.
- Hess’s Law and Enthalpy Change Calculation, (Diakses pada 17 Juli 2016), (<http://www.chemguide.co.uk/physical/energetics/sums.html>)
- Honma, I., Nomura, S., Nakajima, H., (2001), “Protonic conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane”, *J. Membr. Sci.* 185 (2001)83.
- Hutter, J., Marcella I., Florian S., dan VandeVondele, J., (2013), “CP2K: Atomistic Simulations of Condensed Matter Systems”. *WIREs Computational Molecular Science.*, 00, 1–11.
- Ilhan, M. A. dan Spohr, E., (2011a), “Ab Initio Molecular Dynamics of Proton Networks in Narrow Polymer Electrolyte Pores”, *Journal of Physics Condensed Matter*, 23, 234104.
- Ilhan, M. A. dan Spohr, E., (2011b), “Hydrogen bonding in narrow protonated polymer electrolyte pores”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660, 347–351.
- Ivchenko, O., Bachert, P., dan Imhof, P., (2014), “Umbrella sampling of proton transfer in a creatine-water system”, *Chemical Physics Letters*, 600, 51-55.
- J.F. Keggin, (1939), “Structure of the molecule of 12-phosphotungstic acid”, *Nature*, 131, 908.
- Jiang, Z., Zheng, X., Wu, H., Wang, J., & Wang, Y., (2008), “Proton conducting CS/P(AAAMPS) membrane with reduced methanol permeability for DMFCs”, *Journal of Power Sources*, 180, 143–153.
- Jin Kim, Yo., Won Choon Choi., Seong Ihl Woo, dan Won Hi Hong, (2004), “Proton conductivity and methanol permeation in Nafion<sup>TM</sup>/ORMOSIL

- prepared with various organic silanes”, *Journal of Membrane Science*, 238, 213–222.
- Ju Kim, Deuk, Hae Young, Hwang, Sam-bong Jung, dan Sang-Yong Nam. (2012), “Sulfonated poly( arylene ether-sulfone )/ Laponite - SO<sub>3</sub>H composite membrane for direct methanol fuel cell”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 556–562.
- Jung, D.H., Cho, S.Y., Peck, D.H., Shin, D., dan Kim, J.S., (2003), “Preparation and performance of a Nafion1/montmorillonite nanocomposite membrane for direct methanol fuel cell”, *Journal of Power Sources*, 118, 205–211.
- Kaban, J. (2009). “Modifikasi Kimia Dari Kitosan dan Aplikasi Produk yang Dihasilkan”. *Pidato Pengukuhan Guru Besar Tetap USU* : 1-31.
- Karthikeyan, G., Pius, A. & Alaghumutu, G., (2005), “ Flouride Asorption studies of montmorillonite clay”. *Indian Journal of Chemical Technology*, 12, 263-272.
- Kerres, J., Jorissen, L., Gogel, V., and Garche, J. (2002). “New membranes Direct Methanol Fuel Cells”, *Journal of Power Sources*, 105: 267-273.
- Kresse, G.; Furthmüller, J., (1996), “Efficient iterative schemes for ab initio totalenergy calculations using a plane-wave basis set”, *Physical Review B*, 54, 11169–11186.
- Kozhevnikov, I. V., (1998), “Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions”, *Chemical reviews*, 98(1), 171-198.
- Kornyshev, A. A., Kuznetsov, A. M., Spohr, E. dan Ulstrup, J., (2003), “Kinetics of proton transport in water”, *J. Phys. Chem. B* 107, 3351-3388.
- Kulig, W.; Agmon, N. A., (2013), “Clusters-In-Liquid’ Method for Calculating Infrared Spectra Identifies the Proton Transfer Mode in Acidic Aqueous Solution”, *Nature Chemistry*, 5, 29–35.
- Ladelta V, 2007, “Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) : Baterai Laptop Tanpa Charger”, <http://www.chem-is-try.org>, diunduh tanggal 22 Januari 2014.
- Laino, T., Hutter, J., dan Iannuzzi, M., (2009), “1stCP2K Tutorial: Enabling the Power of Imagination in MD Simulations”, Report, University of Zurich, Switzerland.
- Lee, J., Wycisk, R., Chisholm, J., Lin, J., dan Pintauro, P. N. (2005). “Direct Methanol Fuel Cell Membranes from Nafion-Polybenzimidazole Blends”. *Journal of Power Sources*.

- Lewars, E. G., (2011), "Computational Chemistry Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics", XVI, 664p., Springer, ISBN: 978-90-481-3860-9.
- Lin, H., dan Truhlar, D. G., (2005), "QM/MM: What have we learned, where are we, and where do we go from here?", The Proceedings of the 10th Electronic Computational Chemistry Conference, to be published in *Theoretical Chemistry Accounts*.
- Liwie Z., Chae S.R., Hendren Z., Park J.S. & Mark R.W. (2012). "Recent Advances in Proton Exchange Membrane for Fuel Cell Application". *Chemical Engineering Journal*, 204-206, 87-97.
- Lower, S. K., (2003), "Chemical Energetics: All about enthalpy, calorimetry and the First Law of Thermodynamics", *A ChemI Reference Text* : Simon Fraser University.
- Luduenaa, G. A., Kuhne, T. D., dan Sebastian, D., (2010), "Mixed Grotthuss and Vehicle Transport Mechanism in Proton Conducting Polymers from Ab initio Molecular Dynamics Simulations", *Chemistry of Material*, 23, 1424–1429.
- Ludwig,R., (2001), "Water: From Clusters to the Bulk", *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (10): 1808–1827.
- Misono, M. (2001), "Unique acid catalysis of heteropolucompounds (heteropolyoxometalates) in the solid state", *Solid State Chemistry Community*, 1141.
- Ma, Jia. dan Sahai, Y. (2013). "Chitosan Biopolymer for Fuel Cell Applications", *Carbohydrate Polymers*, 92, 955– 975.
- Ma, L., Chen Q., Kurosu H., dan Matsuo M. (2002). "Elongation-Induced Phase Separation of Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic-acid) Blends as Studied by <sup>13</sup>C CP/MAS NMR and Wide-Angle X-Ray Diffraction", *Polymer*, 43, 1203-1206.
- McGrath, M. J., J. Siepmann, I.-F. W. Kuo, C. Mundy, J. VandeVondele, J. Hutter, F. Mohamed, and M. Krack, (2006), "Simulating Fluid-Phase Equilibria of Water from First Principles", *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 640.
- McGrath, M. J. , J. Siepmann, I.-F. W. Kuo, C. Mundy, J. VandeVondele, J. Hutter, F. Mohamed, and M. Krack, (2005), "Isobaric-isothermal monte carlo simulations from first principles: application to liquid water at ambient conditions", *Chemphyschem : a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*. 6: 1894-901.



- Mauritz, K. A.; Moore, R. B., (2004), "State of understanding of Nafion", *Chemical Reviews*, 104, 4535–4585.
- Mikhailenko, S.D., Gao, Y., Robertson, G.P., Guiver, M.D., Jian, X. and Kaliaguine, S. (2005). "Proton Exchange Membranes Based on Sulfonated Poly(Phthalazinone Ether Ketone)s/Aminated Polymer Blends", *Solid State Ionics*. 176, 409-415.
- Mond L. & Langer C., (2011), "Fuel Cell Today Industry Review 2011", *Platinum Metals Review*, 55, (4), 268-270.
- Mohr, B. J. dan Taylor, B. N., (2006), "CODATA recommended values of the fundamental physical constants", Web Version 5.1, <http://physics.nist.gov/constants> (Diambil dari hasil output perhitungan QM/MM menggunakan Program CP2K).
- Mulder, M., 1996, "Basic Principle of Membrane Technology. Second edition". Kluwer Academic Publisher. Dordrecht Porter, M.C. 1990, Handbook of Industrial Membrane Technology. Noyes Publication. New Jersey.
- Olad, A. (2011). "Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites". *Intech Open Science*, ISBN : 9, 978-953.
- Ophardt, C. E., (2003), Intermolecular Forces: Hydrogen Bonding, <http://chemistry.elmhurst.edu/vchembook/161Ahydrogenbond.html>, Diakses pada 11 Agustus 2016.
- Paddison S. J., (2001), "The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes", *Journal of New Materials for Electrochemical System*, 4, 197–207.
- Pandiyan, B. V., Kolandaiveland, P., Deepa P., (2014), "A theoretical perspective of the nature of hydrogen-bond types-the atoms in molecules approach", *Mol. Physics*, 112, 1609-1623.
- Park, M., Shin, I., Singh, N. J., Kim, K. S., (2007), "Eigen and Zundel Forms of Small Protonated Water Clusters: Structures and Infrared Spectra", *Journal of Physical Chemistry A*, 111, 10692–10702.
- Permana, D., (2015), "Sintesis dan Karakterisasi Membran Komposit Kompleks Kitosan-Asam Fosfatungsten/Monmorilonit Termodifikasi Silan untuk Aplikasi DMFC", Tesis Magister, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Perubahan Entalpi Reaksi, <http://materi78.co.nr>, (Diakses pada 1 Agustus 2015).
- Petersen, M. K.; Wang, F.; Blake, N. P.; Metiu, H.; Voth, G. A., (2005), "Excess proton solvation and delocalization in a hydrophilic pocket of the proton

- conducting polymer membrane Nafion". *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 3727–3730.
- Pinnavaia, T. & Beall, G. (2000), "Polymer-Clay Nanocomposites". Wiley: New York.
- Pranowo, H. D., (2001), *Pemodelan Molekul*. Pusat Kimia Komputasi Indonesia-Austria Jurusan Kimia FMIPA-UGM, Yogyakarta.
- Q-Chem: A Quantum Leap into The Future of Chemistry*. <http://www.q-chem.com> (Diakses pada 7 Oktober 2014).
- Raff, L. M., (2014), "Spontaneity and Equilibrium: Why " $\Delta G < 0$  Denotes a Spontaneous Process" and " $\Delta G = 0$  Means the System Is at Equilibrium" Are Incorrect", *Journal of Chemical Education*, 91 (3), pp 386–395.
- Rautenbach, R., (1989), "Membrane Processes", John Wiley & Sons Ltd.,
- Reid, Fiona dan Bethune, I. (Tanpa Tahun). "*Optimising CP2K for the Intel Xeon Phi*". Partnership for Advanced Computing in Europe. [www.prace-ri.eu](http://www.prace-ri.eu).
- Robertson, G.P., Gao, Y., Guiver, M.D., Jian, X., Mikhailenko, S.D., Wang, K. and Kaliaguine, S. (2003). "Sulfonation of Poly(Phthalazinones) with Fuming Sulfuric Acid Mixtures for Proton Exchange Membrane Materials". *Journal of Membrane Science*. 227: 39-50.
- Suharini, S. E., (2015), *Pengaruh Asam Phosphat Terhadap Membran Komposit Kitosan-Montmorillonit Termodifikasi Silan*, Tesis Magister, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Sulpizi, M., Raugei, S., VandeVondele, J., Carloni, P., dan Sprik, M., (2007), "Calculation of Redox Properties: Understanding Short- and Long-Range Effects in Rubredoxin", *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 3969-3976.
- Smitha B., Sridhar S. dan Khan A.A., (2004), "Polyelectrolyte Complexes of Chitosan and Poly(acrylic acid) As Proton Exchange Membranes for Fuel Cells", *Macromolecules*, 37, 2233-2239.
- Smitha B., Sridhar S. dan Khan A.A., (2005a). "Chitosan-Sodium Alginate Polyion Complexes as Fuel Cell Membrane", *European Polymer Journal*, 41, 1859-1866.
- Smitha B., Sridhar S., dan Khan, A. A., (2005b), "Proton conducting composite membranes from polysulfone and heteropolyacid for fuel cell applications", *Journal of Polymer Science*, 43, 12, 1538–1547.
- The Arrhenius Law: Activation Energies, <http://chemwiki.ucdavis.edu/>. (Diakses pada Desember 2015).

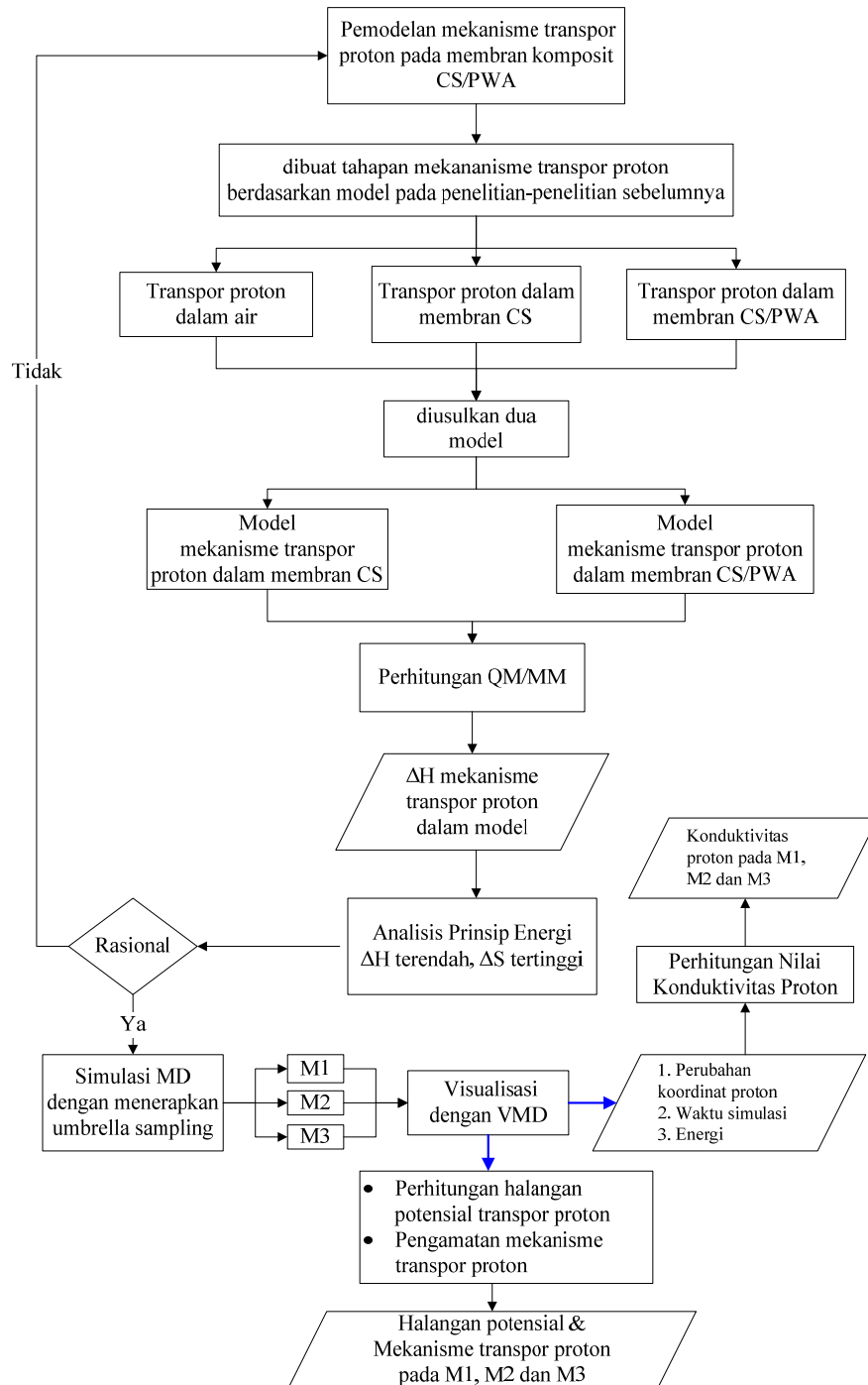
- Todorov, I. T., Smith, W., Trachenko, K., dan Dove, M. T., (2006), "DL\_POLY\_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism", *Journal of Material Chemistry*, 16, 1911–1918.
- Torrie, G., M., dan Valleau, J., P., (1977), "Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling", *Journal of Computational Physics*, 23, 187-199.
- Tohidian, M., Ghaffarian, S. R., Seyed Emadodin, Shakeri., Erfan Dashtimoghadam., Mahdi, M. dan Hasani, S., (2013), "Organically modified montmorillonite and chitosan-phosphotungstic acid complex nanocomposites as high performance membranes for fuel cell applications", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17, 2123–2137.
- Trinh, Thuat.T. 2013. "CP2K for Molecular Simulation. Postdoc", Department of Chemistry, NTNU, Norway.
- Tripathi B.P. dan Shahi V.K., (2011), "Organic-Inorganic Nanocomposite Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications", *Progress in Polymer Science*, 36, 945-979.
- Ubuntu homepage. <http://ubuntu.com/download> (Diakses pada Maret 2014).
- U.K.Kroll,J.J. 1997. "Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes", PhD Thesis, Universiteit Twente.
- VandeVondele J. dan J. Hutter, (2003), "An efficient orbital transformation method for electronic structure calculations", *Journal of Chemical Physics*, 118, 4365.
- VandeVondele, J., Krack, M., Mohamed F., Parrinello M., Chassaing T., dan Hutter, J., (2005a), "Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach", *Computer Physics Communications*, 167, 2, 103-128.
- VandeVondele, J., Mohamed, F. M., Krack, J., Hutter, M., Sprik, and M. Parrinello, (2005b), "The influence of temperature and density functional models in ab initio molecular dynamics simulation of liquid water", *Journal of Chemical Physics*, 122, 014515.
- VandeVondele, J. dan J., Hutter, (2007), "Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases", *American Institute of Physics The Journal of Chemical Physics*, 127, 114105.
- Vijayakumar, B. , dan Rao, G. R., (2012), "PWA/montmorillonite K10 catalyst for synthesis of coumarins under solvent-free conditions", *Journal of Porous Materials*, 19, 2, 233-242.

- VMD official page. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/> (Diakses pada 3 Maret 2015)
- Vollestad, E., (2013), *Mixed proton electron conducting oxides as hydrogen transport membranes in electrochemical potential gradients*, Dissertation for the degree of Philosophiae Doctor, University of Oslo, Norway.
- Voth, G. A., (2006), "Computer Simulation of proton solvation and transport in aqueous and biomolecular systems", *Accounts of Chemical Research*, 39, 143–150.
- Wang J., Zheng X., Wu H., Zheng B., Jiang Z. & Hao X. (2008). "Effect of Zeolites on Chitosan/Zeolite Hybrid Membranes for Direct Methanol Fuel Cell". *Journal of Power Sources*, 178, 9-19.
- Warmada, I. W. dan Susanto, A., (2001), "Gnuplot untuk Orang Lugu", Modul Pelatihan, Open Source Campus Agreement (OSCa), Universitas Gajah Mada.
- Wu H., Zheng B., Zheng X., Wang J., Yuan W. & Jiang Z., (2007), "Surface-Modified Y Zeolite-Filled Chitosan Membrane for Direct Methanol Fuel Cell", *Journal of Power Sources*, 173, 842-852.
- Xiao L., Zhang H., Scanlon E., Ramanathan L. S., Choe E. W., Rogers D., Apple T., Benicewicz B.C., (2005), "High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol–Gel Process", *Chemistry of Materials*, 17 (21), pp 5328–5333.
- Xu, W., Lu, T., Liu, C., Xing, W., (2005), "Low methanol permeable composite Nafion/silica/PWA membranes for low temperature direct methanol fuel cells", *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3280.
- Yang, C., Costamagna, P., Srinivasan, S., Benziger, J., dan Bocarsly, A. B., (2001), "Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 103, 1–9.
- Yang, C.C., Yang, Y.J., dan Yang, J.M., (2009), "Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Based on PVA/MMT Composite Polymer Membranes", *Journal of Power Sources*, 188, 30-37.
- Ye, Yun-Sheng, Rick, J., dan Hwang, Bing-Joe, (2012), "Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells", *Polymers*, 4(2), 913-963.
- Yi, H., Wu, L. Q., Bentley, W. E., Ghodssi, R., Rubloff, Gary W., Culver, J. N., dan Payne, G. F., (2005), "Biofabrication with Chitosan", *Biomacromolecules*, 6 (6), pp 2881–2894.

- Zawodzinski, T. A., Davey, J., Valerio, J., dan Gottesfeld, S., (1995) ,”The water-content dependence of electroosmotic drag in protonconducting polymer electrolytes”, *Electrochimica Acta*, 40, 297–302.
- Zhang, G. dan Xie, S., (2014), “Temperature and Electric Field Effect on Proton Transfer in Adenine-thymine”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35 (12), 3532-3534.
- Zhao T.S., Li Y.S., dan Yang W.W., (2010), “Measurements of Water Uptake and Transport Properties in Anion-Exchange Membranes”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5656-5665.
- Zhong, J., Hong, W., Bin, Z., Xiaohong, Z., Jingtao, W., dan Wikang, Y., (2007). “Surface-modified Y zeolite-filled chitosan membrane for direct methanol fuel cell”. *Journal of Power Sources*, 173, 842–852.

## LAMPIRAN A

### A.1 Bagan Konsep Perhitungan QM/MM dan Simulasi MD

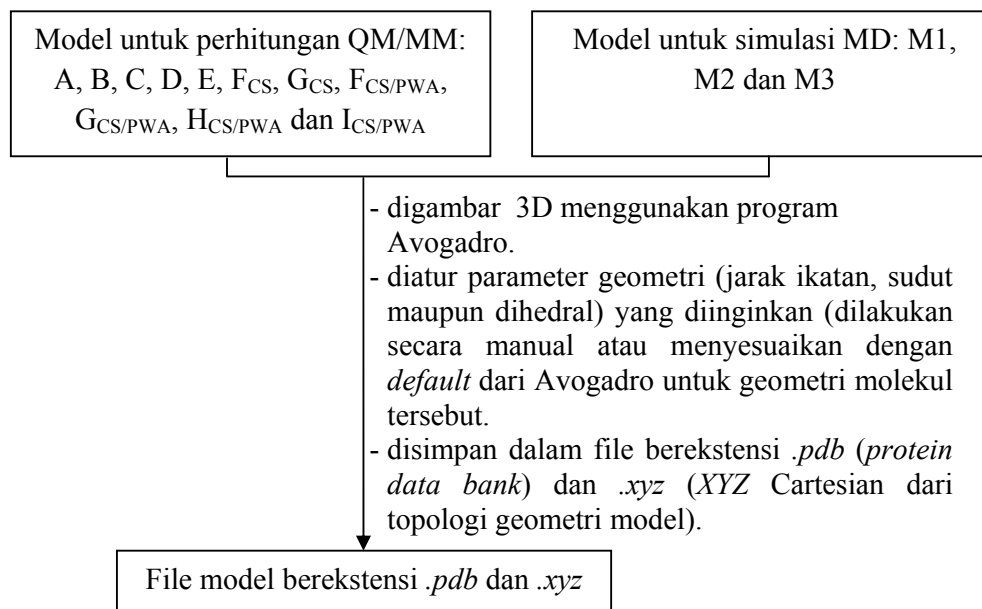


Gambar A.1 Bagan konsep perhitungan QM/MM dan simulasi MD

*Halaman ini sengaja dikosongkan*

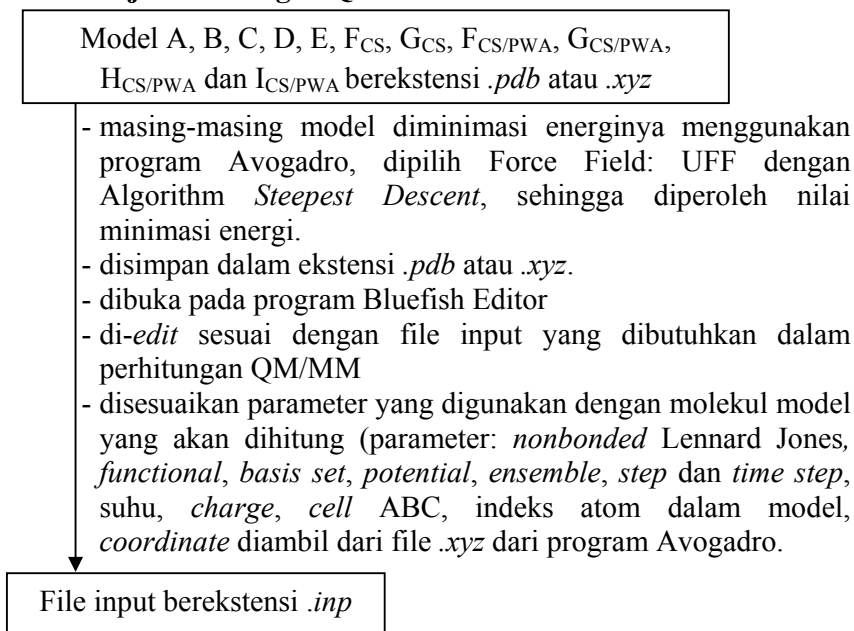
## LAMPIRAN B

### B.1 Skema Kerja Membangun Geometri Awal Model



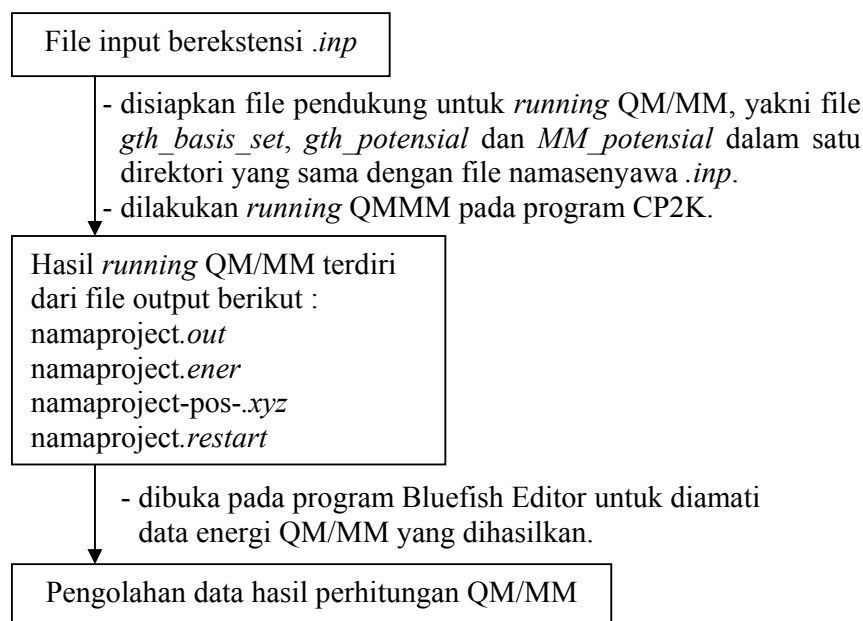
Gambar B.1 Skema kerja membangun geometri model awal

### B.2 Skema Kerja Perhitungan QM/MM



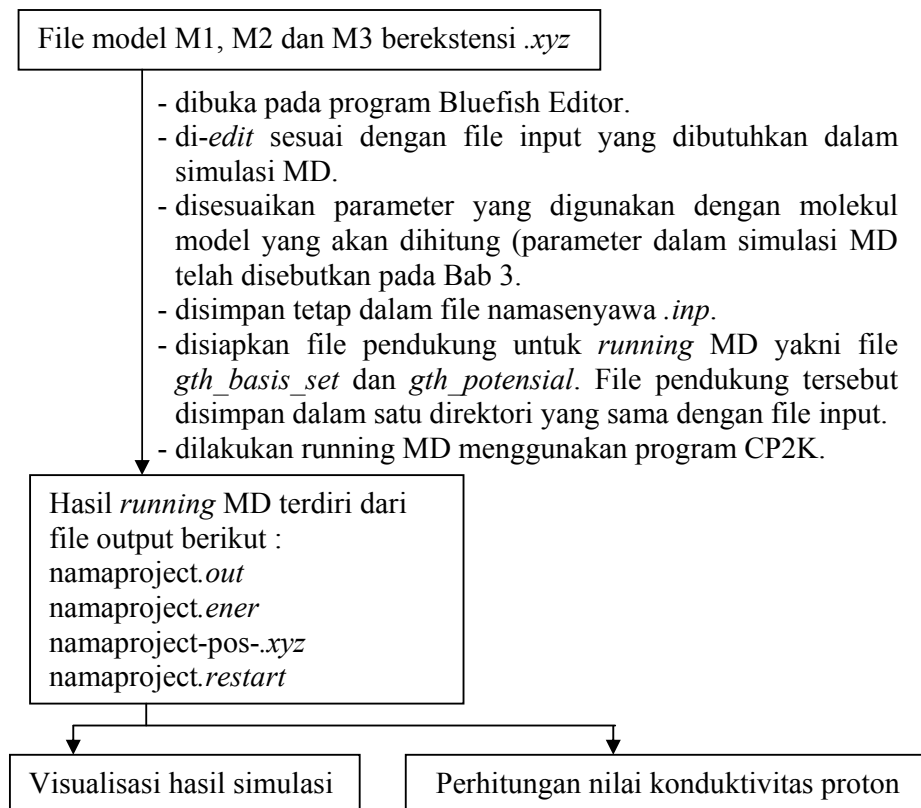
Gambar B.2 Skema kerja perhitungan QM/MM





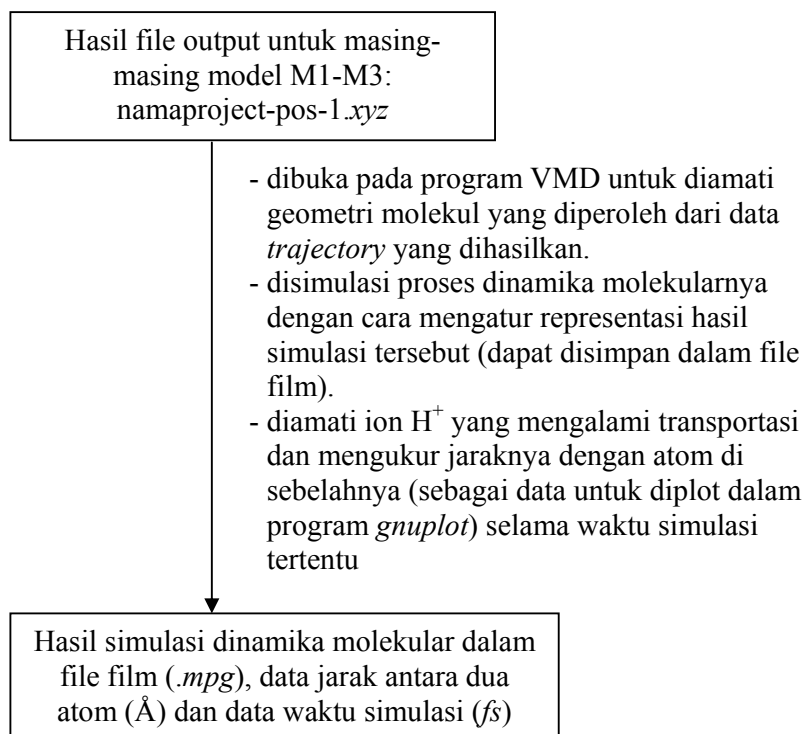
Gambar B.2 Skema kerja perhitungan QM/MM

### B.3 Skema Kerja Simulasi MD



Gambar B.3 Skema kerja simulasi MD

#### B.4 Skema Kerja Visualisasi Hasil Simulasi MD Menggunakan Program VMD



Gambar B.4 Skema kerja visualisasi hasil simulasi MD menggunakan Program VMD

#### B.5 Parameter Representasi pada Program VMD yang digunakan untuk mengamati transport proton, yaitu:

##### a) Dynamics Bond

Distance Cutoff : 1.3  
 Bond Radius : 0,1  
 Bond Resolution : 12  
 Selection : all  
 Color : Name

##### b) VDW

Sphere Scale : 0.2  
 Sphere Resolution : 20  
 Selection : all  
 Color : Name

c) HBond

Color : Color ID 0  
Distance Cutoff : 3.0  
Angle Cutoff : 20  
Line Thickness : 3  
Selection : all

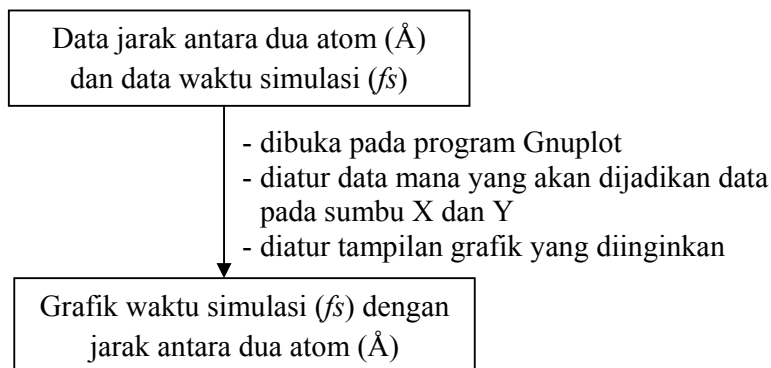
d) Bonds

Color : Name  
Selection : name C or name N or name O and numbonds > 0  
Bond Radius : 0,1  
Bond Resolution : 12

e) Bonds

Color : Name  
Selection : name P or name W or name O and numbonds > 0  
Bond Radius : 0,1  
Bond Resolution : 12

### B.6 Skema Kerja Menggambar Grafik Menggunakan Program Gnuplot



Gambar B.6 Skema kerja menggambar grafik menggunakan Program Gnuplot

## LAMPIRAN C

### C.1 Menyusun File *Input* untuk Perhitungan QM/MM

```
&FORCE_ EVAL          =>> Metode yang digunakan untuk menghitung
                        energy/force
METHOD QMMM            =>> Metode QMMM
&DFT                   =>> Metode DFT
  BASIS_SET_FILE_NAME  gth_basis_sets =>> Pemanggilan file daftar
                                      Basis Set
  POTENTIAL_FILE_NAME  gth_potentials =>> Pemanggilan file daftar
                                      Pseudopotential

  &MGRID
    CUTOFF 500
    REL_CUTOFF 50
  &END MGRID
  &QS
    EPS_DEFAULT 1.0E-12
    WF_INTERPOLATION PS
    EXTRAPOLATION_ORDER 3
  &END QS
  &SCF
    SCF_GUESS RANDOM
    &OT ON
      MINIMIZER DIIS
    &END OT
  # SCF_GUESS          RESTART
  # EPS_SCF            1.0E-7
  &PRINT
    &RESTART OFF
  &END
  &END
&END SCF

&XC
  &XC_FUNCTIONAL BLYP
  &END XC_FUNCTIONAL

RCUT      12.0
&END LENNARD-JONES
&LENNARD-JONES
  atoms C H
  EPSILON 0.0460
  SIGMA    0.4
  RCUT 12.0
&END LENNARD-JONES
&LENNARD-JONES
  atoms H H
  EPSILON 0.0
```

```

        SIGMA      3.30523
        RCUT       11.4
&END LENNARD-JONES
&LENNARD-JONES
    atoms H N
    EPSILON 119.8
    SIGMA     3.4
    RCUT      12.0
&END LENNARD-JONES
&LENNARD-JONES
    atoms C N
    EPSILON 119.8
    SIGMA     3.4
    RCUT      12.0
&END LENNARD-JONES
&LENNARD-JONES
    atoms C O
    EPSILON 119.8
    SIGMA     3.4
    RCUT      12.0
&END LENNARD-JONES
&LENNARD-JONES
    atoms N O
    EPSILON 119.8
    SIGMA     3.4
    RCUT      12.0
&END LENNARD-JONES
    &LENNARD-JONES
    atoms O O
    EPSILON 78.198
    SIGMA     3.166
    RCUT      11.4
&END LENNARD-JONES
&LENNARD-JONES
    atoms H O
    EPSILON 0.0
    SIGMA     3.6705
    RCUT      11.4
&END LENNARD-JONES
    &LENNARD-JONES
    atoms N N
    EPSILON 0.0
    SIGMA     3.6705
    RCUT      11.4
&END LENNARD-JONES
&END NONBONDED
&END FORCEFIELD
&POISSON
&EWALD
    EWALD_TYPE none
&END EWALD
&END POISSON

```

```

&END MM
&QMMM
  MM_POTENTIAL_FILE_NAME MM_POTENTIAL
  &CELL
    ABC 9.8528 9.8528 9.8528
  &END CELL
  &QM_KIND H
    MM_INDEX 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19
  &END QM_KIND
  &QM_KIND O
    MM_INDEX 21 22 23 24
  &END QM_KIND
  &QM_KIND C
    MM_INDEX 1 2 3 4 5 6
  &END QM_KIND
  &QM_KIND N
    MM_INDEX 20
  &END QM_KIND
&END QMMM
&SUBSYS
  &CELL
    ABC 9.8528 9.8528 9.8528
  &END CELL
  &COORD
    C      -2.9492690090      0.0327697446      -0.4178124245
    C      -2.1822008807      -1.3040350101      -0.3341956438
    C      -1.1314664181      -1.2899680913      0.7933589881

    C      -1.9655807114      1.2228992863      -0.3890305904
    C      -2.7054246470      2.5661509009      -0.2885199400
    C      -0.2618770575      -0.0368909095      0.6703431411
    H      -2.7035554852      -3.1687890240      -0.5015574988
    H      0.3492616524      -2.4919136762      1.5479205902
    H      0.3207705450      -0.0286098360      -0.2595122270
    H      0.4479758411      0.0166105330      1.5026433911
    H      -1.7099761898      -1.5008166817      -1.3056440834
    H      -3.6571926146      2.4639352346      0.2427192134
    H      -0.9482065419      -3.3064294961      1.0089602147
    H      -3.0221151655      4.0467359077      -1.5063343581
    H      -1.3694953113      1.2267403731      -1.3123169633
    H      -2.1012507632      3.3024024537      0.2535080360
    H      -1.6633133836      -1.2541488093      1.7534096037
    H      -3.6442981584      0.0877728636      0.4293367942
    H      -4.0988095458      0.9388982116      -1.7373270516
    N      -0.3270943627      -2.5271851981      0.7842131662
    O      -2.9910446854      3.0773735500      -1.5882283830
    O      -3.1026793682      -2.3802005574      -0.0841776531

    O      -1.0813377876      1.1312734982      0.7369649652
    O      -3.7338199516      0.0364247324      -1.6167212869
  &END COORD
&KIND H

```

```

BASIS_SET TZV2P-GTH
POTENTIAL GTH-BLYP-q1
&END KIND
&KIND O
      BASIS_SET TZV2P-GTH
POTENTIAL GTH-BLYP-q6
&END KIND
      &KIND C
      BASIS_SET DZVP-GTH
POTENTIAL GTH-BLYP-q4
&END KIND
&KIND N
      BASIS_SET DZVP-GTH
POTENTIAL GTH-BLYP-q5
&END KIND
&TOPOLOGY
&END TOPOLOGY
&END SUBSYS
&END FORCE_EVAL
&GLOBAL

```

```

PROJECT C6H13NO4-qmmm
RUN_TYPE MD
&END GLOBAL
&MOTION
  &MD
    ENSEMBLE NVE
    STEPS 10
    TIMESTEP 0.5
    TEMPERATURE 300.0
  &END MD

```

```

&END MOTION

```

## C.2 Menyusun File *Input* untuk Simulasi MD

```
&GLOBAL
  PROJECT CS_NH2_clusterwater ==> Penamaan Hasiln Output Project
  RUN_TYPE MD ==> Pemilihan tipe perhitungan, seperti:
                        MD (Molecular Dynamic)
  IOLEVEL LOW ==> Input Output level
&END GLOBAL

&FORCE_EVAL ==> Metode yang digunakan untuk menghitung
                        energy/force
  METHOD Quickstep ==> Metode Molecullar Mechanics
  &DFT ==> Metode DFT
    BASIS_SET_FILE_NAME HFX_BASIS ==> Pemanggilan file daftar
                                    Basis Set
    POTENTIAL_FILE_NAME GTH_POTENTIALS ==> Pemanggilan file daftar
                                    Pseudopotential
    LSD ==> Model menggunakan Tipe LSD
  CHARGE 1 ==> Jumlah Muatan
  MULTIPLICITY 1 ==> Jumlah Multiplicity
  &MGRID
    CUTOFF 400 ==> Penentuan jumlah planewave (satuan
                        Rydberg)
  &END MGRID
  &QS
    METHOD GPW ==> Menggunakan Metode Gaussian dan Plane
                        Wave
    EPS_DEFAULT 1.0E-10
    EXTRAPOLATION ASPC ==> Metode yang digunakan untuk
                        mencapai konvergensi SCF
  &END QS
  &PRINT
    &E_DENSITY_CUBE OFF
  &END E_DENSITY_CUBE
    &MO_CUBES ==> menghitung dan homo-LUMO setiap langkah MD step
                        ke 10
      NLUMO 4
      NHOMO 4
      WRITE_CUBE .FALSE.
    &EACH
      MD 10
    &END
  &END
&END
&SCF
  SCF_GUESS RANDOM ==> Parameter iterasi SCF
  MAX_SCF 50 ==> Jumlah Maksimal Putaran SCF setiap step
                        MD
  EPS_SCF 1.0E-6
  &OT ON
  PRECONDITIONER FULL_SINGLE_INVERSE ==>
  MINIMIZER DIIS ==> Parameter untuk metode transformasi
```



```

                                orbital
&END OT
&OUTER_SCF ==> Jumlah Maksimal Pengulangan Siklus SCF
    MAX_SCF 10
    EPS_SCF 1.0E-6
&END
    &PRINT
    &RESTART OFF
    &END
&END
&END SCF
&XC
    &XC_FUNCTIONAL ==> Penggunaan fungsi exchange-
    &PBE correlation (XC) PBE
    &END
    &END XC_FUNCTIONAL
&VDW_POTENTIAL ==> Penggunaan van der waals potensial
    POTENTIAL_TYPE PAIR_POTENTIAL
    &PAIR_POTENTIAL
        PARAMETER_FILE_NAME dftd3.dat
        TYPE DFTD3
        REFERENCE_FUNCTIONAL PBE
        R_CUTOFF [angstrom] 16

    &END
&END VDW_POTENTIAL
&END XC
&END DFT
&SUBSYS ==> Deskripsi sistem
    &CELL ==> Spesifikasi box simulasi (Angstrom)
        ABC [angstrom] 12.42 12.42 12.42
    &END CELL
    &TOPOLOGY
        COORD_FILE_NAME CS_NH2_clusterwater.xyz ==> Pemanggilan
                                                    Koordinat cartesian
                                                    actual atom dalam
                                                    sel Simulasi
        COORD_FILE_FORMAT XYZ ==> Tipe Koordinat cartesian
    &END

    &KIND H ==> Spesifikasi basis set dan pseudopotential tiap
            Atom (Diambil dari BASIS_SET_FILE_NAME dan
            POTENTIAL_FILE_NAME)
        BASIS_SET DZVP-GTH ==> Parameter Basis Sets Yang
                            digunakan
        POTENTIAL GTH-PBE-q1 ==> Parameter Pseudopotential yang
                                digunakan

    &END KIND
    &KIND O
        BASIS_SET DZVP-GTH
        POTENTIAL GTH-PBE-q6
    &END KIND

```

```

&KIND C
  BASIS_SET DZVP-GTH
  POTENTIAL GTH-PBE-q4
&END KIND
&KIND N
  BASIS_SET DZVP-GTH
  POTENTIAL GTH-PBE-q5
&END KIND
&END SUBSYS
&END FORCE_EVAL
&MOTION
  &GEO_OPT ==> dilakukan optimasi geometri dengan menggunakan BFGS
OPTIMIZER BFGS ==> optimasi BFGS untuk Model Sistem yang tidak
                  terlalu besar
  MAX_ITER 100 ==> Jumlah Maksimal Iterasi Optimasi
  MAX_DR [bohr] 0.003
  &BFGS
  &END
&END
&MD
  ENSEMBLE NVT ==> Pemilihan tipe ensemble yang digunakan
  STEPS 1000 ==> Jumlah putaran ensemble
  TIMESTEP 0.5 ==> Panjang langkah integrasi (femtosecond)
  TEMPERATURE 353.0 ==> Suhu (Kelvin) yang digunakan untuk
                        menginisialisasi kecepatan dalam
                        simulasi ensemble

  &THERMOSTAT ==> Penggunaan Termostat
  REGION MASSIVE
  TYPE CSVR ==> Tipe Termostat yang digunakan
  &CSVR
  NDIM 5
  A_SCALE [ps^-1] 1.00 ==> Skala Termostat
  A_LIST 1.859575861256e+2 2.726385349840e-1
1.152610045461e+1 -3.641457826260e+1 2.317337581602e+2
  A_LIST -2.780952471206e-1 8.595159180871e-5
7.218904801765e-1 -1.984453934386e-1 4.240925758342e-1
  A_LIST -1.482580813121e+1 -7.218904801765e-1
1.359090212128e+0 5.149889628035e+0 -9.994926845099e+0
  A_LIST -1.037218912688e+1 1.984453934386e-1 -
5.149889628035e+0 2.666191089117e+1 1.150771549531e+1
  A_LIST 2.180134636042e+2 -4.240925758342e-1
9.994926845099e+0 -1.150771549531e+1 3.095839456559e+2
  &END CSVR
  &END THERMOSTAT
&END MD
&PRINT
&TRAJECTORY ==> Penggunaan Trajectory Pada MD
  &EACH
  MD 1
  &END EACH
&END TRAJECTORY
&VELOCITIES OFF

```

```
&END VELOCITIES
&FORCES OFF
&END FORCES
&RESTART_HISTORY      =>> Output Restart Pada MD dilakukan
                        Setiap setengah dari jumlah step MD

    &EACH
        MD 500          =>> Output Restart Pada Step 500
    &END EACH
&END RESTART_HISTORY
&RESTART
    BACKUP_COPIES 3
    &EACH
        MD 1
    &END EACH
&END RESTART
&END PRINT
&END MOTION
```

## LAMPIRAN D

### D.1 File *Output* Hasil Perhitungan QM/MM

#### a. File *Output* Hasil Perhitungan QM/MM pada Model Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS

##### Model A

```
ENERGY| Total FORCE_EVAL ( QS ) energy (a.u.):                -34.837979432074420

QMMM| Evaluating forces on MM atoms due to the:
QMMM| - No QM/MM Electrostatic coupling. Just Mechanical Coupling!
QMMM| QM/MM Nuclear Electrostatic Potential :                0.0000000000
QMMM| QMMM Total Energy (QM + QMMM electronic + QMMM nuclear): -34.837979432
QMMM| MM energy NOT included in the above term! Check for: FORCE_EVAL ( QMMM )
QMMM| that includes both QM, QMMM and MM energy terms!

ENERGY| Total FORCE_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.):                -34.837979432074420

Centre of mass motion (COM):                                x =          0.0000001842
                                                            y =          -0.0000002719
                                                            z =          0.0000003179

*****
ENSEMBLE TYPE = NVT
STEP NUMBER = 10
TIME [fs] = 5.000000
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.348278588024E+02

                                INSTANTANEOUS      AVERAGES
CPU TIME [s] = 55.53 130.79
ENERGY DRIFT PER ATOM [K] = 0.652240141630E+00 -0.319736494602E+01
POTENTIAL ENERGY[hartree] = -0.348379794321E+02 -0.348422866195E+02
TOTAL KINETIC ENERGY[hartree]= 0.920595029645E-02 0.133856201007E-01
QM KINETIC ENERGY[hartree] = 0.920595029645E-02 0.133856201007E-01
TOTAL TEMPERATURE[K] = 323.001 469.649
QM TEMPERATURE[K] = 323.001 469.649
*****

**** ** ** ** ** PROGRAM ENDED AT 2016-01-17 23:45:57.525
**** ** ** ** ** PROGRAM RAN ON linda
** ** ** ** PROGRAM RAN BY linda
**** ** ** ** PROGRAM PROCESS ID 5640
**** ** ** ** PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM_353K/edit_H3O+_
H2O (A)
```

## Model B

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -34.869752487155722

Centre of mass motion (COM):  
x = -0.0000003920  
y = 0.0000001094  
z = -0.0000004890

\*\*\*\*\*  
ENSEMBLE TYPE = NVT  
STEP NUMBER = 10  
TIME [fs] = 5.000000  
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.348638371931E+02

|                               | INSTANTANEOUS       | AVERAGES            |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| CPU TIME [s]                  | 52.85               | 90.23               |
| ENERGY DRIFT PER ATOM [K]     | 0.178421399418E+01  | 0.216930402526E+01  |
| POTENTIAL ENERGY[hartree]     | -0.348697524872E+02 | -0.348707394021E+02 |
| TOTAL KINETIC ENERGY[hartree] | 0.558130366824E-02  | 0.632436216027E-02  |
| QM KINETIC ENERGY[hartree]    | 0.558130366824E-02  | 0.632436216027E-02  |
| TOTAL TEMPERATURE[K]          | 195.826             | 221.897             |
| QM TEMPERATURE[K]             | 195.826             | 221.897             |

\*\*\*\* \*\* PROGRAM ENDED AT 2015-07-22 20:02:24.019  
\*\*\*\*\* \*\* \*\* PROGRAM RAN ON linda  
\*\* \*\* \*\* PROGRAM RAN BY linda  
\*\*\*\*\* \*\* \*\* PROGRAM PROCESS ID 12540  
\*\*\*\* \*\* \*\* PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM\_353K/H2O\_H+\_H2O  
(B)

## Model C

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -34.877362994608404

Centre of mass motion (COM):  
x = 0.0000001165  
y = 0.0000009341  
z = -0.0000000714

\*\*\*\*\*  
ENSEMBLE TYPE = NVT  
STEP NUMBER = 10  
TIME [fs] = 5.000000  
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.348687065820E+02

|                               | INSTANTANEOUS       | AVERAGES            |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| CPU TIME [s]                  | 55.78               | 110.21              |
| ENERGY DRIFT PER ATOM [K]     | 0.167281961510E+01  | 0.290546480976E+01  |
| POTENTIAL ENERGY[hartree]     | -0.348773629946E+02 | -0.348763060932E+02 |
| TOTAL KINETIC ENERGY[hartree] | 0.836657723219E-02  | 0.705162589813E-02  |
| QM KINETIC ENERGY[hartree]    | 0.836657723219E-02  | 0.705162589813E-02  |
| TOTAL TEMPERATURE[K]          | 293.550             | 247.414             |
| QM TEMPERATURE[K]             | 293.550             | 247.414             |

\*\*\*\* \*\* PROGRAM ENDED AT 2015-07-22 20:08:50.507  
\*\*\*\*\* \*\* \*\* PROGRAM RAN ON linda  
\*\* \*\* \*\* PROGRAM RAN BY linda  
\*\*\*\*\* \*\* \*\* PROGRAM PROCESS ID 12720  
\*\*\*\* \*\* \*\* PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM\_353K/H2O\_H+\_H2O  
(C)

## Model D

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -34.919977639915572

Centre of mass motion (COM):  
x = -0.0000126936  
y = -0.0000027756  
z = -0.0000252272

\*\*\*\*\*  
ENSEMBLE TYPE = NVT  
STEP NUMBER = 10  
TIME [fs] = 5.000000  
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.349125639552E+02

|                               |   | INSTANTANEOUS       | AVERAGES            |
|-------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| CPU TIME [s]                  | = | 57.41               | 105.86              |
| ENERGY DRIFT PER ATOM [K]     | = | -0.408865242272E+02 | -0.290534191887E+02 |
| POTENTIAL ENERGY[hartree]     | = | -0.349199776399E+02 | -0.349199481696E+02 |
| TOTAL KINETIC ENERGY[hartree] | = | 0.707506199148E-02  | 0.695579887691E-02  |
| QM KINETIC ENERGY[hartree]    | = | 0.707506199148E-02  | 0.695579887691E-02  |
| TOTAL TEMPERATURE[K]          | = | 248.236             | 244.052             |
| QM TEMPERATURE[K]             | = | 248.236             | 244.052             |

\*\*\*\*\*

\*\*\*\* \*\* PROGRAM ENDED AT 2015-07-22 21:35:12.049  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM RAN ON linda  
\*\* \*\* PROGRAM RAN BY linda  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM PROCESS ID 14587  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM\_353K/1H2O\_1H3O+  
(D)

## Model E

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -34.923269260823886

Centre of mass motion (COM):  
x = 0.0000004659  
y = -0.0000013602  
z = -0.0000153029

\*\*\*\*\*  
ENSEMBLE TYPE = NVT  
STEP NUMBER = 10  
TIME [fs] = 5.000000  
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.349136341162E+02

|                               |   | INSTANTANEOUS       | AVERAGES            |
|-------------------------------|---|---------------------|---------------------|
| CPU TIME [s]                  | = | 32.42               | 79.16               |
| ENERGY DRIFT PER ATOM [K]     | = | 0.320591790964E+01  | 0.195456459413E+00  |
| POTENTIAL ENERGY[hartree]     | = | -0.349232692608E+02 | -0.349230225904E+02 |
| TOTAL KINETIC ENERGY[hartree] | = | 0.916321622735E-02  | 0.862129223736E-02  |
| QM KINETIC ENERGY[hartree]    | = | 0.916321622735E-02  | 0.862129223736E-02  |
| TOTAL TEMPERATURE[K]          | = | 321.501             | 302.487             |
| QM TEMPERATURE[K]             | = | 321.501             | 302.487             |

\*\*\*\*\*

\*\*\*\* \*\* PROGRAM ENDED AT 2015-07-22 20:09:21.257  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM RAN ON linda  
\*\* \*\* PROGRAM RAN BY linda  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM PROCESS ID 12995  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM\_353K/H2O\_H2O\_H+  
(E)

## Model F<sub>CS</sub>

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -110.615705792999961

Centre of mass motion (COM):  
x = -0.0000000905  
y = 0.0000002250  
z = 0.0000010349

```
*****
ENSEMBLE TYPE           = NVT
STEP NUMBER             = 10
TIME [fs]               = 5.000000
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.110581211569E+03

                                INSTANTANEOUS      AVERAGES
CPU TIME [s]              = 100.21                180.82
ENERGY DRIFT PER ATOM [K] = 0.367034476056E+00      0.563944405447E+00
POTENTIAL ENERGY[hartree] = -0.110615705793E+03 -0.110617098653E+03
TOTAL KINETIC ENERGY[hartree]= 0.352578731015E-01 0.361498817855E-01
QM KINETIC ENERGY[hartree] = 0.352578731015E-01 0.361498817855E-01
TOTAL TEMPERATURE[K]      = 322.711              330.876
QM TEMPERATURE[K]        = 322.711              330.876
*****
```

```
**** ** PROGRAM ENDED AT 2016-01-19 02:02:03.848
**** ** PROGRAM RAN ON linda
** **** PROGRAM RAN BY linda
**** ** PROGRAM PROCESS ID 4231
**** ** PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM_353K/Membran_CS
                        /H2O_H+_CS(F)
```

## Model G<sub>CS</sub>

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -109.914468823564860

Centre of mass motion (COM):  
x = -0.0000001543  
y = 0.0000003917  
z = -0.0000001823

```
*****
ENSEMBLE TYPE           = NVT
STEP NUMBER             = 10
TIME [fs]               = 5.000000
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.109870526270E+03

                                INSTANTANEOUS      AVERAGES
CPU TIME [s]              = 615.30                616.58
ENERGY DRIFT PER ATOM [K] = -0.499706454604E+00      0.324174640437E+00
POTENTIAL ENERGY[hartree] = -0.109914468824E+03 -0.109910382085E+03
TOTAL KINETIC ENERGY[hartree]= 0.434894754710E-01 0.392716024122E-01
QM KINETIC ENERGY[hartree] = 0.434894754710E-01 0.392716024122E-01
TOTAL TEMPERATURE[K]      = 416.148              375.787
QM TEMPERATURE[K]        = 416.148              375.787
*****
```

```
**** ** PROGRAM ENDED AT 2016-01-18 01:37:11.624
**** ** PROGRAM RAN ON linda
** **** PROGRAM RAN BY linda
**** ** PROGRAM PROCESS ID 5989
**** ** PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM_353K/edit_H2O_H
                        20_H+_CS(G)
```

## b. File *Output* Hasil Perhitungan QM/MM pada Model Mekanisme Transpor Proton dalam Membran CS/PWA

### Model F<sub>CS/PWA</sub>

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -312.717135970308675

Centre of mass motion (COM):  
x = -0.0000000133  
y = -0.0000003684  
z = -0.0000000656

\*\*\*\*\*  
ENSEMBLE TYPE = NVT  
STEP NUMBER = 10  
TIME [fs] = 5.000000  
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.312665504310E+03

|                               | INSTANTANEOUS       | AVERAGES            |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| CPU TIME [s]                  | 102.50              | 268.41              |
| ENERGY DRIFT PER ATOM [K]     | 0.129420627493E+01  | 0.171491531227E+01  |
| POTENTIAL ENERGY[hartree]     | -0.312717135970E+03 | -0.312720870720E+03 |
| TOTAL KINETIC ENERGY[hartree] | 0.544837313206E-01  | 0.559698132920E-01  |
| QM KINETIC ENERGY[hartree]    | 0.544837313206E-01  | 0.559698132920E-01  |
| TOTAL TEMPERATURE[K]          | 279.749             | 287.380             |
| QM TEMPERATURE[K]             | 279.749             | 287.380             |

\*\*\*\*\*

\*\*\*\* \*\* PROGRAM ENDED AT 2015-07-22 22:37:38.213  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM RAN ON linda  
\*\* \*\* PROGRAM RAN BY linda  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM PROCESS ID 15076  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM\_353K/H2O\_H2O\_H+\_CSPWA(F)

### Model G<sub>CS/PWA</sub>

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -276.957509370212961

Centre of mass motion (COM):  
x = 0.0000001634  
y = -0.0000000906  
z = -0.0000000881

\*\*\*\*\*  
ENSEMBLE TYPE = NVT  
STEP NUMBER = 10  
TIME [fs] = 5.000000  
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.276883426540E+03

|                               | INSTANTANEOUS       | AVERAGES            |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| CPU TIME [s]                  | 97.83               | 227.62              |
| ENERGY DRIFT PER ATOM [K]     | -0.869168167983E-02 | 0.276983885240E+00  |
| POTENTIAL ENERGY[hartree]     | -0.276957509370E+03 | -0.276947148729E+03 |
| TOTAL KINETIC ENERGY[hartree] | 0.747054782715E-01  | 0.620805584303E-01  |
| QM KINETIC ENERGY[hartree]    | 0.747054782715E-01  | 0.620805584303E-01  |
| TOTAL TEMPERATURE[K]          | 462.551             | 384.382             |
| QM TEMPERATURE[K]             | 462.551             | 384.382             |

\*\*\*\*\*

\*\*\*\* \*\* PROGRAM ENDED AT 2016-01-18 16:49:10.797  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM RAN ON linda  
\*\* \*\* PROGRAM RAN BY linda  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM PROCESS ID 5204  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM\_353K/edit\_NH3+\_CSPWA(G)



## Model H<sub>CS</sub>/PWA

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -276.863342457179215

Centre of mass motion (COM):  
x = -0.0000000226  
y = 0.0000001911  
z = 0.0000000706

\*\*\*\*\*  
ENSEMBLE TYPE = NVT  
STEP NUMBER = 10  
TIME [fs] = 5.000000  
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.276782424110E+03

|                               | INSTANTANEOUS       | AVERAGES            |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| CPU TIME [s]                  | 129.48              | 300.67              |
| ENERGY DRIFT PER ATOM [K]     | -0.383487458323E-01 | 0.365353029378E+00  |
| POTENTIAL ENERGY[hartree]     | -0.276863342457E+03 | -0.276849020850E+03 |
| TOTAL KINETIC ENERGY[hartree] | 0.815137456285E-01  | 0.649089012854E-01  |
| QM KINETIC ENERGY[hartree]    | 0.815137456285E-01  | 0.649089012854E-01  |
| TOTAL TEMPERATURE[K]          | 504.705             | 401.894             |
| QM TEMPERATURE[K]             | 504.705             | 401.894             |

\*\*\*\*\*

\*\*\*\* \*\* PROGRAM ENDED AT 2016-01-18 17:18:21.831  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM RAN ON linda  
\*\* \*\* PROGRAM RAN BY linda  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM PROCESS ID 5587  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM\_353K/edit\_NH2\_H  
+ \_CSPWA(H)

## Model I<sub>CS</sub>/PWA

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QMMM ) energy (a.u.): -276.964278673592844

Centre of mass motion (COM):  
x = 0.0000000975  
y = -0.0000000571  
z = -0.0000000921

\*\*\*\*\*  
ENSEMBLE TYPE = NVT  
STEP NUMBER = 10  
TIME [fs] = 5.000000  
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.276905453441E+03

|                               | INSTANTANEOUS       | AVERAGES            |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| CPU TIME [s]                  | 142.92              | 329.45              |
| ENERGY DRIFT PER ATOM [K]     | -0.881058979397E-03 | 0.107788550979E+01  |
| POTENTIAL ENERGY[hartree]     | -0.276964278674E+03 | -0.276958845531E+03 |
| TOTAL KINETIC ENERGY[hartree] | 0.596942908372E-01  | 0.520926625946E-01  |
| QM KINETIC ENERGY[hartree]    | 0.596942908372E-01  | 0.520926625946E-01  |
| TOTAL TEMPERATURE[K]          | 369.607             | 322.540             |
| QM TEMPERATURE[K]             | 369.607             | 322.540             |

\*\*\*\*\*

\*\*\*\* \*\* PROGRAM ENDED AT 2016-01-18 17:39:52.645  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM RAN ON linda  
\*\* \*\* PROGRAM RAN BY linda  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM PROCESS ID 6018  
\*\*\*\* \*\* PROGRAM STOPPED IN /media/Data/QMMM/QMMM\_353K/edit\_NH2\_C  
SPWA(I)

## D.2 File *Output* Hasil Simulasi MD

### a. File *Output* Simulasi MD pada Model M1

```
ENERGY| Total FORCE_EVAL ( QS ) energy (a.u.): -34.806266089921778

*****
ENSEMBLE TYPE = NVT
STEP NUMBER = 100
TIME [fs] = 50.000000
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.347921423896E+02

                                INSTANTANEOUS      AVERAGES
CPU TIME [s] = 82.85 91.43
ENERGY DRIFT PER ATOM [K] = 0.249986899236E+01 0.347019342564E+01
POTENTIAL ENERGY[hartree] = -0.348062660899E+02 -0.348054396361E+02
KINETIC ENERGY [hartree] = 0.114627837400E-01 0.128503118128E-01
TEMPERATURE [K] = 344.729 386.457
*****

**** ** PROGRAM ENDED AT 2015-08-18 02:54:01.887
***** ** ** PROGRAM RAN ON linda
** ** PROGRAM RAN BY linda
***** ** ** PROGRAM PROCESS ID 8414
**** ** ** PROGRAM STOPPED IN /media/Data/MD/coba_groththus/Inputan_
Groththus dr CP2K/1H3O+ 1H2O|
```

### b. File *Output* Simulasi MD pada Model M2

```
ENERGY| Total FORCE_EVAL ( QS ) energy (a.u.): -110.788471898521692

*****
ENSEMBLE TYPE = NVT
STEP NUMBER = 100
TIME [fs] = 50.000000
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.110735185898E+03

                                INSTANTANEOUS      AVERAGES
CPU TIME [s] = 77.80 110.61
ENERGY DRIFT PER ATOM [K] = -0.168560175465E+00 0.828468238646E+00
POTENTIAL ENERGY[hartree] = -0.110788471899E+03 -0.110784420053E+03
KINETIC ENERGY [hartree] = 0.408462021396E-01 0.458888827989E-01
TEMPERATURE [K] = 358.283 402.515
*****

**** ** PROGRAM ENDED AT 2015-08-18 06:55:07.706
***** ** ** PROGRAM RAN ON linda
** ** PROGRAM RAN BY linda
***** ** ** PROGRAM PROCESS ID 8492
**** ** ** PROGRAM STOPPED IN /media/Data/MD/coba_groththus/Inputan_
Groththus_dr_CP2K/CS_NH2_clusterwater|
```

### c. File Output Simulasi MD pada Model M3

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QS ) energy (a.u.): -277.442674718821365

```
*****
ENSEMBLE TYPE           = NVT
STEP NUMBER             = 100
TIME [fs]               = 50.000000
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.277246227468E+03
```

```
*****
CPU TIME [s]            = INSTANTANEOUS AVERAGES
                        = 138.21 316.94
ENERGY DRIFT PER ATOM [K] = -0.769785622052E+01 -0.734646995415E+01
POTENTIAL ENERGY[hartree] = -0.277442674719E+03 -0.277416242914E+03
KINETIC ENERGY [hartree] = 0.762988879086E-01 0.941937584830E-01
TEMPERATURE [K]          = 446.171 550.815
*****
```

```
**** ** PROGRAM ENDED AT 2015-08-23 03:32:41.071
***** ** ** PROGRAM RAN ON linda
** ** ** PROGRAM RAN BY linda
***** ** ** PROGRAM PROCESS ID 30278
**** ** ** PROGRAM STOPPED IN /media/Data/MD/gradien_energi/WOH_CSP
WA_H3O+_clusterwater
```

### d. File Output Simulasi MD pada Model M2-conductivity

ENERGY| Total FORCE\_EVAL ( QS ) energy (a.u.): -93.566390431860015

```
*****
ENSEMBLE TYPE           = NVT
STEP NUMBER             = 100
TIME [fs]               = 50.000000
CONSERVED QUANTITY [hartree] = -0.934873407016E+02
```

```
*****
CPU TIME [s]            = INSTANTANEOUS AVERAGES
                        = 55.28 60.67
ENERGY DRIFT PER ATOM [K] = -0.417118485935E+01 -0.252198656479E+01
POTENTIAL ENERGY[hartree] = -0.935663904319E+02 -0.935609758766E+02
KINETIC ENERGY [hartree] = 0.249148438475E-01 0.429783550574E-01
TEMPERATURE [K]          = 249.761 430.840
*****
```

```
**** ** PROGRAM ENDED AT 2016-07-19 22:45:11.537
***** ** ** PROGRAM RAN ON linda
** ** ** PROGRAM RAN BY linda
***** ** ** PROGRAM PROCESS ID 11553
**** ** ** PROGRAM STOPPED IN /media/Data/DATA_TESIS/CS_NH2_cluster
water_molekulairdikurangisatu
```

# e. File *Output* Simulasi MD pada Model M3-conductivity

```

ENERGY| Total FORCE_EVAL ( QS ) energy (a.u.):                -243.055425915274839

*****
ENSEMBLE TYPE                      =                               NVT
STEP NUMBER                        =                               100
TIME [fs]                          =                               50.000000
CONSERVED QUANTITY [hartree] =   -0.242920776840E+03

                                INSTANTANEOUS                AVERAGES
CPU TIME [s]                      =                215.33                240.00
ENERGY DRIFT PER ATOM [K]          =   -0.115536516373E+02  -0.100183833624E+02
POTENTIAL ENERGY[hartree]         =   -0.243055425915E+03  -0.243036352022E+03
KINETIC ENERGY [hartree]          =    0.532125434597E-01   0.667776238628E-01
TEMPERATURE [K]                    =                373.404                468.593
*****

**** ** ** ** ** ** PROGRAM ENDED AT                2016-07-23 09:00:21.384
**** ** ** ** ** ** PROGRAM RAN ON                                linda
**      ** ** ** ** PROGRAM RAN BY                                linda
**** **      ** ** ** PROGRAM PROCESS ID                11553
**** ** ** ** ** ** PROGRAM STOPPED IN /media/Data/DATA TESIS/Model3_CSPWA_b
                                aru

```

*Halaman ini sengaja dikosongkan*

## LAMPIRAN E

### E.1 Data Hasil Perhitungan QM/MM

**Tabel E.1. Energi total QM/MM pada Model A sampai G<sub>CS</sub> dalam Membran CS**

| Model           | Energi Total QM/MM (a.u) | Energi Total QM/MM x 10 <sup>3</sup> (kcal/mol) |
|-----------------|--------------------------|---|
| A               | -34,827858802            | -21,854811173                                   |
| B               | -34,869752487            | -21,881099857                                   |
| C               | -34,877362995            | -21,885875523                                   |
| D               | -34,919977640            | -21,912616616                                   |
| E               | -34,923269261            | -21,914682139                                   |
| F <sub>CS</sub> | -109,914468824           | -68,972369936                                   |
| G <sub>CS</sub> | -110,615705793           | -69,412402774                                   |

Keterangan: 1 a.u (*atomic unit*) =  $6,27509468713739 \times 10^{-2}$  kcal/mol (Mohr dan Taylor, 2006)

**Tabel E.2. Energi total QM/MM pada Model A sampai I<sub>CS/PWA</sub> dalam Membran CS/PWA**

| Model               | Energi Total QM/MM (a.u) | Energi Total QM/MM x 10 <sup>3</sup> (kcal/mol) |
|---------------------|--------------------------|---|
| A                   | -34,827858802            | -21,854811173                                   |
| B                   | -34,869752487            | -21,881099857                                   |
| C                   | -34,877362995            | -21,885875523                                   |
| D                   | -34,919977640            | -21,912616616                                   |
| E                   | -34,923269261            | -21,914682139                                   |
| F <sub>CS/PWA</sub> | -276,806170448           | -173,698492954                                  |
| G <sub>CS/PWA</sub> | -276,957509370           | -173,793459561                                  |
| H <sub>CS/PWA</sub> | -276,863342457           | -173,734368932                                  |
| I <sub>CS/PWA</sub> | -276,964278674           | -173,797707363                                  |

### E.2 Perhitungan Entalpi Reaksi Mekanisme Transpor Proton

#### a. Membran CS

Berikut merupakan perhitungan entalpi reaksi ( $\Delta H$ ) pada perubahan model A menjadi E, yaitu:

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= E_E - E_A = -21,914682139 \times 10^3 - (-21,854811173 \times 10^3) \\ &= -0,059870966 \times 10^3 \text{ kcal / mol}\end{aligned}$$

Perhitungan entalpi reaksi pada perubahan model E menjadi G<sub>CS</sub>, yaitu:

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= E_{G_{CS}} - E_E = -69,412402774 \times 10^3 - (-21,914682139 \times 10^3) \\ &= -47,497720634 \times 10^3 \text{ kcal / mol}\end{aligned}$$

sehingga entalpi reaksi perubahan model A ke G<sub>CS</sub>,

$$\begin{aligned}\Delta H_{CS} &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ &= -0,059870966 \times 10^3 + (-47,497720634 \times 10^3) \\ &= -47,5575916 \times 10^3 \text{ kcal / mol}\end{aligned}$$

Entalpi reaksi keseluruhan model mekanisme transpor proton pada membran CS (perubahan model A ke G<sub>CS</sub>) juga dapat dihitung melalui pengurangan energi model G<sub>CS</sub> dengan A, yaitu:

$$\begin{aligned}\Delta H_{CS} &= E_{G_{CS}} + E_A \\ &= -69,412402774 \times 10^3 + (-21,854811173 \times 10^3) \\ &= -475,57591600 \times 10^3 \text{ kcal / mol}\end{aligned}$$

#### **b. Membran CS/PWA**

Nilai entalpi reaksi perubahan model A menjadi E pada membran CS/PWA sama besar dengan entalpi reaksi ( $\Delta H_1$ ) perubahan model A menjadi E pada membran CS, yakni sebesar  $-0,059870966 \times 10^3$  kcal/mol. Perhitungan entalpi reaksi pada perubahan model E menjadi G<sub>CS/PWA</sub>, yaitu:

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= E_{G_{CS/PWA}} - E_E = -173,793459561 \times 10^3 - (-21,914682139 \times 10^3) \\ &= -151,878777421 \times 10^3 \text{ kcal / mol}\end{aligned}$$

Perhitungan entalpi reaksi pada perubahan model G<sub>CS/PWA</sub> menjadi I<sub>CS/PWA</sub>, yaitu:

$$\begin{aligned}\Delta H_3 &= E_{I_{CS/PWA}} - E_{G_{CS/PWA}} \\ &= -173,797707363 \times 10^3 - (-173,793459561 \times 10^3) \\ &= -0,004247802 \times 10^3 \text{ kcal / mol}\end{aligned}$$

Dari perhitungan tersebut dapat dihitung entalpi reaksi akhir perubahan model A ke I<sub>CS/PWA</sub> sebesar,

$$\Delta H_{CS/PWA} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= \{-0,059870966 + (-151,878777421) + (-0,004247802)\} \times 10^3$$

$$= 151,942896190 \times 10^3 \text{ kcal / mol}$$

Entalpi reaksi keseluruhan model mekanisme transpor proton pada membran CS/PWA (perubahan model A ke  $G_{CS/PWA}$ ) juga dapat dihitung melalui pengurangan energi model  $G_{CS}$  dengan A, yaitu:

$$\Delta H_{CS/PWA} = E_{G_{CS/PWA}} + E_A$$

$$= -173,797707363 \times 10^3 - (-21,854811173 \times 10^3)$$

$$= -151,942896190 \times 10^3 \text{ kcal / mol}$$

### E.3 Hasil Simulasi MD untuk Perhitungan Halangan Potensial dan Nilai Konduktivitas Proton

**Tabel E.3. Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion  $H^+$ ) dalam model M1 (*Proton Transport* pertama, PT1-M1)**

| Step | Waktu Simulasi (fs) | Jarak Ikatan O-H (Å) | Perpindahan (Å) | Energi x $10^4$ (kcal/mol) |
|------|---------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|
| 0    | 0,0                 | 1,015485             | 0,000000        | -2,183980                  |
| 1    | 0,5                 | 1,015441             | 0,000044        | -2,183916                  |
| 2    | 1,0                 | 1,024583             | 0,009098        | -2,183851                  |
| 3    | 1,5                 | 1,037228             | 0,021743        | -2,183806                  |
| 4    | 2,0                 | 1,049378             | 0,033893        | -2,183837                  |
| 5    | 2,5                 | 1,066021             | 0,050536        | -2,183910                  |
| 6    | 3,0                 | 1,079144             | 0,063659        | -2,183994                  |
| 7    | 3,5                 | 1,103360             | 0,087875        | -2,184108                  |
| 8    | 4,0                 | 1,135190             | 0,119705        | -2,184237                  |
| 9    | 4,5                 | 1,163501             | 0,148016        | -2,184309                  |
| 10   | 5,0                 | 1,188061             | 0,172576        | -2,184338                  |
| 11   | 5,5                 | 1,201771             | 0,186286        | -2,184324                  |
| 12   | 6,0                 | 1,215098             | 0,199613        | -2,184258                  |
| 13   | 6,5                 | 1,224097             | 0,208612        | -2,184173                  |
| 14   | 7,0                 | 1,230318             | 0,214833        | -2,184084                  |
| 15   | 7,5                 | 1,234475             | 0,218990        | -2,184008                  |
| 16   | 8,0                 | 1,241053             | 0,225568        | -2,183947                  |
| 17   | 8,5                 | 1,243597             | 0,228112        | -2,183948                  |
| 18   | 9,0                 | 1,239111             | 0,223626        | -2,183959                  |
| 19   | 9,5                 | 1,232227             | 0,216742        | -2,184005                  |
| 20   | 10,0                | 1,228139             | 0,212654        | -2,184021                  |
| 21   | 10,5                | 1,226508             | 0,211023        | -2,183994                  |
| 22   | 11,0                | 1,226166             | 0,210681        | -2,183931                  |



|    |      |          |          |           |
|----|------|----------|----------|-----------|
| 23 | 11,5 | 1.226154 | 0,210669 | -2,183868 |
| 24 | 12,0 | 1.229525 | 0,214040 | -2,183767 |
| 25 | 12,5 | 1,234559 | 0,219074 | -2,183716 |
| 26 | 13,0 | 1,239997 | 0,224512 | -2,183704 |
| 27 | 13,5 | 1,244911 | 0,229426 | -2,183706 |
| 28 | 14,0 | 1,251356 | 0,235871 | -2,183731 |
| 29 | 14,5 | 1,257949 | 0,242464 | -2,183800 |
| 30 | 15,0 | 1,263772 | 0,248287 | -2,183872 |
| 31 | 15,5 | 1,272018 | 0,256533 | -2,183933 |
| 32 | 16,0 | 1,283295 | 0,267810 | -2,183996 |
| 33 | 16,5 | 1,302573 | 0,287088 | -2,184016 |

**Tabel E.4. Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion  $H^+$ ) dalam model M1 (*Proton Transport* kedua/balik, PT2-M1)**

| <i>Step</i> | Waktu Simulasi (fs) | Jarak Ikatan O-H (Å) | Perpindahan (Å) | Energi x $10^4$ (kcal/mol) |
|-------------|---------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|
| 0           | 0,0                 | 1,483413             | 0,000000        | -2,183980                  |
| 1           | 0,5                 | 1,483206             | 0,000207        | -2,183916                  |
| 2           | 1,0                 | 1,473752             | 0,009661        | -2,183851                  |
| 3           | 1,5                 | 1,461843             | 0,021570        | -2,183806                  |
| 4           | 2,0                 | 1,449902             | 0,033511        | -2,183837                  |
| 5           | 2,5                 | 1,433801             | 0,049612        | -2,183910                  |
| 6           | 3,0                 | 1,422471             | 0,060942        | -2,183994                  |
| 7           | 3,5                 | 1,402539             | 0,080874        | -2,184108                  |
| 8           | 4,0                 | 1,376056             | 0,107357        | -2,184237                  |
| 9           | 4,5                 | 1,355133             | 0,128280        | -2,184309                  |
| 10          | 5,0                 | 1,338532             | 0,144881        | -2,184338                  |
| 11          | 5,5                 | 1,332369             | 0,151044        | -2,184324                  |
| 12          | 6,0                 | 1,326632             | 0,156781        | -2,184258                  |
| 13          | 6,5                 | 1,325931             | 0,157482        | -2,184173                  |
| 14          | 7,0                 | 1,326550             | 0,156863        | -2,184084                  |
| 15          | 7,5                 | 1,329715             | 0,153698        | -2,184008                  |
| 16          | 8,0                 | 1,329267             | 0,154146        | -2,183947                  |
| 17          | 8,5                 | 1,331668             | 0,151745        | -2,183948                  |
| 18          | 9,0                 | 1,338861             | 0,144552        | -2,183959                  |
| 19          | 9,5                 | 1,346010             | 0,137403        | -2,184005                  |
| 20          | 10,0                | 1,349609             | 0,133804        | -2,184021                  |
| 21          | 10,5                | 1,350377             | 0,133036        | -2,183994                  |
| 22          | 11,0                | 1,350653             | 0,132760        | -2,183931                  |
| 23          | 11,5                | 1,348541             | 0,134872        | -2,183868                  |
| 24          | 12,0                | 1,344750             | 0,138663        | -2,183767                  |
| 25          | 12,5                | 1,338947             | 0,144466        | -2,183716                  |
| 26          | 13,0                | 1,334157             | 0,149256        | -2,183704                  |
| 27          | 13,5                | 1,330184             | 0,153229        | -2,183706                  |

|    |      |          |          |           |
|----|------|----------|----------|-----------|
| 28 | 14,0 | 1,326239 | 0,157174 | -2,183731 |
| 29 | 14,5 | 1,320426 | 0,162987 | -2,183800 |
| 30 | 15,0 | 1,311884 | 0,171529 | -2,183872 |
| 31 | 15,5 | 1,300957 | 0,182456 | -2,183933 |
| 32 | 16,0 | 1,285380 | 0,198033 | -2,183996 |
| 33 | 16,5 | 1,262870 | 0,220543 | -2,184016 |
| 34 | 17,0 | 1,244882 | 0,238531 | -2,184034 |
| 35 | 17,5 | 1,226409 | 0,257004 | -2,184068 |
| 36 | 18,0 | 1,212791 | 0,270622 | -2,184065 |
| 37 | 18,5 | 1,196960 | 0,286453 | -2,184102 |
| 38 | 19,0 | 1,178688 | 0,304725 | -2,184140 |
| 39 | 19,5 | 1,160122 | 0,323291 | -2,184155 |
| 40 | 20,0 | 1,144413 | 0,339000 | -2,184152 |
| 41 | 20,5 | 1,128881 | 0,354532 | -2,184073 |
| 42 | 21,0 | 1,117420 | 0,365993 | -2,183995 |
| 43 | 21,5 | 1,111882 | 0,371531 | -2,183966 |
| 44 | 22,0 | 1,106436 | 0,376977 | -2,183976 |
| 45 | 22,5 | 1,103749 | 0,379664 | -2,184047 |
| 46 | 23,0 | 1,101994 | 0,381419 | -2,184100 |
| 47 | 23,5 | 1,099710 | 0,383703 | -2,184120 |
| 48 | 24,0 | 1,096168 | 0,387245 | -2,184073 |
| 49 | 24,5 | 1,099183 | 0,384230 | -2,183970 |
| 50 | 25,0 | 1,098279 | 0,385134 | -2,183879 |
| 51 | 25,5 | 1,096050 | 0,387363 | -2,183832 |
| 52 | 26,0 | 1,099836 | 0,383577 | -2,183852 |
| 53 | 26,5 | 1,104843 | 0,378570 | -2,183923 |
| 54 | 27,0 | 1,112347 | 0,371066 | -2,184032 |
| 55 | 27,5 | 1,122882 | 0,360531 | -2,184129 |
| 56 | 28,0 | 1,133213 | 0,350200 | -2,184181 |
| 57 | 28,5 | 1,144745 | 0,338668 | -2,184185 |
| 58 | 29,0 | 1,161236 | 0,322177 | -2,184117 |
| 59 | 29,5 | 1,177823 | 0,305590 | -2,183997 |
| 60 | 30,0 | 1,193754 | 0,289659 | -2,183876 |
| 61 | 30,5 | 1,203353 | 0,280060 | -2,183869 |
| 62 | 31,0 | 1,215574 | 0,267839 | -2,183912 |
| 63 | 31,5 | 1,224186 | 0,259227 | -2,183968 |
| 64 | 32,0 | 1,233203 | 0,250210 | -2,184041 |
| 65 | 32,5 | 1,237922 | 0,245491 | -2,184081 |
| 66 | 33,0 | 1,241003 | 0,242410 | -2,184077 |
| 67 | 33,5 | 1,237961 | 0,245452 | -2,184079 |
| 68 | 34,0 | 1,230492 | 0,252921 | -2,184133 |
| 69 | 34,5 | 1,219393 | 0,264020 | -2,184196 |
| 70 | 35,0 | 1,210987 | 0,272426 | -2,184231 |
| 71 | 35,5 | 1,202636 | 0,280777 | -2,184268 |
| 72 | 36,0 | 1,196079 | 0,287334 | -2,184335 |

|     |      |          |          |           |
|-----|------|----------|----------|-----------|
| 73  | 36,5 | 1,190424 | 0,292989 | -2,184395 |
| 74  | 37,0 | 1,186684 | 0,296729 | -2,184419 |
| 75  | 37,5 | 1,182025 | 0,301388 | -2,184407 |
| 76  | 38,0 | 1,181551 | 0,301862 | -2,184385 |
| 77  | 38,5 | 1,179502 | 0,303911 | -2,184349 |
| 78  | 39,0 | 1,178773 | 0,304640 | -2,184309 |
| 79  | 39,5 | 1,178746 | 0,304667 | -2,184329 |
| 80  | 40,0 | 1,181819 | 0,301594 | -2,184360 |
| 81  | 40,5 | 1,189168 | 0,294245 | -2,184359 |
| 82  | 41,0 | 1,189828 | 0,293585 | -2,184328 |
| 83  | 41,5 | 1,184610 | 0,298803 | -2,184255 |
| 84  | 42,0 | 1,183543 | 0,299870 | -2,184197 |
| 85  | 42,5 | 1,187117 | 0,296296 | -2,184181 |
| 86  | 43,0 | 1,197006 | 0,286407 | -2,184151 |
| 87  | 43,5 | 1,208531 | 0,274882 | -2,184176 |
| 88  | 44,0 | 1,217948 | 0,265465 | -2,184196 |
| 89  | 44,5 | 1,224690 | 0,258723 | -2,184173 |
| 90  | 45,0 | 1,232684 | 0,250729 | -2,184128 |
| 91  | 45,5 | 1,242500 | 0,240913 | -2,184111 |
| 92  | 46,0 | 1,250153 | 0,233260 | -2,184094 |
| 93  | 46,5 | 1,252094 | 0,231319 | -2,184077 |
| 94  | 47,0 | 1,253426 | 0,229987 | -2,184048 |
| 95  | 47,5 | 1,244447 | 0,238966 | -2,184076 |
| 96  | 48,0 | 1,229922 | 0,253491 | -2,184098 |
| 97  | 48,5 | 1,218367 | 0,265046 | -2,184130 |
| 98  | 49,0 | 1,209724 | 0,273689 | -2,184146 |
| 99  | 49,5 | 1,204060 | 0,279353 | -2,184134 |
| 100 | 50,0 | 1,192519 | 0,290894 | -2,184126 |
| 101 | 50,5 | 1,181515 | 0,301898 | -2,184087 |
| 102 | 51,0 | 1,174642 | 0,308771 | -2,184105 |
| 103 | 51,5 | 1,166008 | 0,317405 | -2,184118 |
| 104 | 52,0 | 1,160922 | 0,322491 | -2,184150 |
| 105 | 52,5 | 1,152801 | 0,330612 | -2,184136 |
| 106 | 53,0 | 1,144771 | 0,338642 | -2,184100 |
| 107 | 53,5 | 1,134271 | 0,349142 | -2,184065 |
| 108 | 54,0 | 1,121318 | 0,362095 | -2,184026 |
| 109 | 54,5 | 1,103122 | 0,380291 | -2,184006 |
| 110 | 55,0 | 1,090387 | 0,393026 | -2,184012 |
| 111 | 55,5 | 1,084814 | 0,398599 | -2,184037 |
| 112 | 56,0 | 1,082209 | 0,401204 | -2,184019 |
| 113 | 56,5 | 1,081589 | 0,401824 | -2,184002 |
| 114 | 57,0 | 1,090976 | 0,392437 | -2,183999 |
| 115 | 57,5 | 1,103520 | 0,379893 | -2,184004 |
| 116 | 58,0 | 1,118116 | 0,365297 | -2,184016 |
| 117 | 58,5 | 1,137189 | 0,346224 | -2,184049 |

|     |      |          |          |           |
|-----|------|----------|----------|-----------|
| 118 | 59,0 | 1,156831 | 0,326582 | -2,184100 |
| 119 | 59,5 | 1,174169 | 0,309244 | -2,184122 |
| 120 | 60,0 | 1,183947 | 0,299466 | -2,184106 |
| 121 | 60,5 | 1,194134 | 0,289279 | -2,184092 |
| 122 | 61,0 | 1,198017 | 0,285396 | -2,184075 |
| 123 | 61,5 | 1,203630 | 0,279783 | -2,184092 |
| 124 | 62,0 | 1,209362 | 0,274051 | -2,184127 |
| 125 | 62,5 | 1,216918 | 0,266495 | -2,184168 |
| 126 | 63,0 | 1,222420 | 0,260993 | -2,184226 |
| 127 | 63,5 | 1,235065 | 0,248348 | -2,184253 |
| 128 | 64,0 | 1,245283 | 0,238130 | -2,184257 |
| 129 | 64,5 | 1,251999 | 0,231414 | -2,184271 |
| 130 | 65,0 | 1,251850 | 0,231563 | -2,184317 |
| 131 | 65,5 | 1,251723 | 0,231690 | -2,184318 |
| 132 | 66,0 | 1,252135 | 0,231278 | -2,184325 |
| 133 | 66,5 | 1,249810 | 0,233603 | -2,184307 |
| 134 | 67,0 | 1,253095 | 0,230318 | -2,184298 |
| 135 | 67,5 | 1,257752 | 0,225661 | -2,184252 |
| 136 | 68,0 | 1,265998 | 0,217415 | -2,184153 |
| 137 | 68,5 | 1,277769 | 0,205644 | -2,184026 |
| 138 | 69,0 | 1,289356 | 0,194057 | -2,183969 |
| 139 | 69,5 | 1,298485 | 0,184928 | -2,183956 |
| 140 | 70,0 | 1,307456 | 0,175957 | -2,183962 |
| 141 | 70,5 | 1,313643 | 0,006187 | -2,184006 |
| 142 | 71,0 | 1,327161 | 0,013518 | -2,184073 |
| 143 | 71,5 | 1,341913 | 0,014752 | -2,184131 |
| 144 | 72,0 | 1,353764 | 0,011851 | -2,184173 |

**Tabel E.5. Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion H<sup>+</sup>) dalam model M2 (Proton Transport pertama pada M2, PT1-M2)**

| <i>Step</i> | Waktu Simulasi (fs) | Jarak Ikatan O-H (Å) | Perpindahan (Å) | Energi x 10 <sup>4</sup> (kcal/mol) |
|-------------|---------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 0           | 0,0                 | 1,017234             | 0,000000        | -6,951262                           |
| 1           | 0,5                 | 1,012438             | 0,004796        | -6,951142                           |
| 2           | 1,0                 | 1,014941             | 0,002293        | -6,950977                           |
| 3           | 1,5                 | 1,021225             | 0,003991        | -6,950835                           |
| 4           | 2,0                 | 1,035833             | 0,018599        | -6,950747                           |
| 5           | 2,5                 | 1,051051             | 0,033817        | -6,950676                           |
| 6           | 3,0                 | 1,068683             | 0,051449        | -6,950683                           |
| 7           | 3,5                 | 1,089542             | 0,072308        | -6,950759                           |
| 8           | 4,0                 | 1,110782             | 0,093548        | -6,950877                           |
| 9           | 4,5                 | 1,128890             | 0,111656        | -6,950995                           |

|    |     |          |          |           |
|----|-----|----------|----------|-----------|
| 10 | 5,0 | 1,143401 | 0,126167 | -6,951046 |
| 11 | 5,5 | 1,158291 | 0,141057 | -6,951038 |
| 12 | 6,0 | 1,170769 | 0,153535 | -6,950992 |
| 13 | 6,5 | 1,186519 | 0,169285 | -6,950889 |
| 14 | 7,0 | 1,206160 | 0,188926 | -6,950854 |
| 15 | 7,5 | 1,225555 | 0,208321 | -6,950897 |
| 16 | 8,0 | 1,243453 | 0,226219 | -6,951064 |
| 17 | 8,5 | 1,264384 | 0,247150 | -6,951293 |
| 18 | 9,0 | 1,286122 | 0,268888 | -6,951386 |
| 19 | 9,5 | 1,314002 | 0,296768 | -6,951441 |

**Tabel E.6. Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion  $H^+$ ) dalam model M2 (*Proton Transport* kedua pada M2, PT2-M2)**

| <i>Step</i> | <b>Waktu Simulasi (fs)</b> | <b>Jarak Ikatan O-H (Å)</b> | <b>Perpindahan (Å)</b> | <b>Energi x 10<sup>4</sup> (kcal/mol)</b> |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------|---|
| 0           | 0,0                        | 1,001977                    | 0,000000               | -6,951262                                 |
| 1           | 0,5                        | 1,015577                    | 0,013600               | -6,951142                                 |
| 2           | 1,0                        | 1,032504                    | 0,030527               | -6,950977                                 |
| 3           | 1,5                        | 1,047038                    | 0,045061               | -6,950835                                 |
| 4           | 2,0                        | 1,068065                    | 0,066088               | -6,950747                                 |
| 5           | 2,5                        | 1,089724                    | 0,087747               | -6,950676                                 |
| 6           | 3,0                        | 1,105140                    | 0,103163               | -6,950683                                 |
| 7           | 3,5                        | 1,111322                    | 0,109345               | -6,950759                                 |
| 8           | 4,0                        | 1,119764                    | 0,117787               | -6,950877                                 |
| 9           | 4,5                        | 1,128292                    | 0,126315               | -6,950995                                 |
| 10          | 5,0                        | 1,130791                    | 0,128814               | -6,951046                                 |
| 11          | 5,5                        | 1,140721                    | 0,138744               | -6,951038                                 |
| 12          | 6,0                        | 1,147005                    | 0,145028               | -6,950992                                 |
| 13          | 6,5                        | 1,151230                    | 0,149253               | -6,950889                                 |
| 14          | 7,0                        | 1,151545                    | 0,149568               | -6,950854                                 |
| 15          | 7,5                        | 1,149606                    | 0,147629               | -6,950897                                 |
| 16          | 8,0                        | 1,149719                    | 0,147742               | -6,951064                                 |
| 17          | 8,5                        | 1,149264                    | 0,147287               | -6,951293                                 |
| 18          | 9,0                        | 1,150169                    | 0,148192               | -6,951386                                 |
| 19          | 9,5                        | 1,155682                    | 0,153705               | -6,951441                                 |
| 20          | 10,0                       | 1,165580                    | 0,163603               | -6,951491                                 |
| 21          | 10,5                       | 1,178330                    | 0,176353               | -6,951550                                 |
| 22          | 11,0                       | 1,193642                    | 0,191665               | -6,951620                                 |
| 23          | 11,5                       | 1,212012                    | 0,210035               | -6,951597                                 |
| 24          | 12,0                       | 1,229598                    | 0,227621               | -6,951444                                 |
| 25          | 12,5                       | 1,248701                    | 0,246724               | -6,951330                                 |
| 26          | 13,0                       | 1,269961                    | 0,267984               | -6,951452                                 |
| 27          | 13,5                       | 1,293033                    | 0,291056               | -6,951648                                 |
| 28          | 14,0                       | 1,312069                    | 0,310092               | -6,951997                                 |

**Tabel E.7. Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion H<sup>+</sup>) dalam model M3 (*Proton Transport pertama, PT1-M3*)**

| Step | Waktu Simulasi (fs) | Jarak Ikatan O-H (Å) | Perpindahan (Å) | Energi x 10 <sup>4</sup> (kcal/mol) |
|------|---------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 0    | 0,0                 | 1,024528             | 0,000000        | -17,401196                          |
| 1    | 0,5                 | 1,037462             | 0,012934        | -17,401755                          |
| 2    | 1,0                 | 1,051498             | 0,026970        | -17,402482                          |
| 3    | 1,5                 | 1,073432             | 0,048904        | -17,402907                          |
| 4    | 2,0                 | 1,095289             | 0,070761        | -17,403122                          |
| 5    | 2,5                 | 1,119156             | 0,094628        | -17,403002                          |
| 6    | 3,0                 | 1,144657             | 0,120129        | -17,402785                          |
| 7    | 3,5                 | 1,170138             | 0,145610        | -17,402678                          |
| 8    | 4,0                 | 1,193125             | 0,168597        | -17,402741                          |
| 9    | 4,5                 | 1,212138             | 0,187610        | -17,403003                          |
| 10   | 5,0                 | 1,231718             | 0,207190        | -17,403298                          |
| 11   | 5,5                 | 1,251507             | 0,226979        | -17,403684                          |
| 12   | 6,0                 | 1,273203             | 0,248675        | -17,404082                          |
| 13   | 6,5                 | 1,295911             | 0,271383        | -17,404496                          |
| 14   | 7,0                 | 1,318480             | 0,293952        | -17,404890                          |

**Tabel E.8. Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion H<sup>+</sup>) dalam model M3 (*Proton Transport kedua, PT2-M3*)**

| Step | Waktu Simulasi (fs) | Jarak Ikatan O-H (Å) | Perpindahan (Å) | Energi x 10 <sup>4</sup> (kcal/mol) |
|------|---------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 0    | 0,0                 | 1,029375             | 0,000000        | -17,401196                          |
| 1    | 0,5                 | 1,018756             | 0,010619        | -17,401755                          |
| 2    | 1,0                 | 1,012222             | 0,017153        | -17,402482                          |
| 3    | 1,5                 | 1,005482             | 0,023893        | -17,402907                          |
| 4    | 2,0                 | 1,004098             | 0,025277        | -17,403122                          |
| 5    | 2,5                 | 1,005670             | 0,023705        | -17,403002                          |
| 6    | 3,0                 | 1,014029             | 0,015346        | -17,402785                          |
| 7    | 3,5                 | 1,023180             | 0,006195        | -17,402678                          |
| 8    | 4,0                 | 1,043827             | 0,014452        | -17,402741                          |
| 9    | 4,5                 | 1,066530             | 0,037155        | -17,403003                          |
| 10   | 5,0                 | 1,091616             | 0,062241        | -17,403298                          |
| 11   | 5,5                 | 1,123522             | 0,094147        | -17,403684                          |
| 12   | 6,0                 | 1,157197             | 0,127822        | -17,404082                          |
| 13   | 6,5                 | 1,193310             | 0,163935        | -17,404496                          |
| 14   | 7,0                 | 1,232058             | 0,202683        | -17,404890                          |
| 15   | 7,5                 | 1,267983             | 0,238608        | -17,401196                          |
| 16   | 8,0                 | 1,302787             | 0,273412        | -17,401755                          |
| 17   | 8,5                 | 1,338059             | 0,308684        | -17,402482                          |
| 18   | 9,0                 | 1,381687             | 0,352312        | -17,405486                          |

**Tabel E.9. Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion H<sup>+</sup>) dalam model M3 (Proton Transport ketiga, PT3-M3)**

| Step | Waktu Simulasi (fs) | Jarak Ikatan N-H (Å) | Perpindahan (Å) | Energi x 10 <sup>4</sup> (kcal/mol) |
|------|---------------------|----------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 0    | 0,0                 | 1,071908             | 0,000000        | -17,401196                          |
| 1    | 0,5                 | 1,085091             | 0,013183        | -17,401755                          |
| 2    | 1,0                 | 1,097322             | 0,025414        | -17,402482                          |
| 3    | 1,5                 | 1,110700             | 0,038792        | -17,402907                          |
| 4    | 2,0                 | 1,123594             | 0,051686        | -17,403122                          |
| 5    | 2,5                 | 1,135323             | 0,063415        | -17,403002                          |
| 6    | 3,0                 | 1,147511             | 0,075603        | -17,402785                          |
| 7    | 3,5                 | 1,160087             | 0,088179        | -17,402678                          |
| 8    | 4,0                 | 1,167276             | 0,095368        | -17,402741                          |
| 9    | 4,5                 | 1,171037             | 0,099129        | -17,403003                          |
| 10   | 5,0                 | 1,180615             | 0,108707        | -17,403298                          |
| 11   | 5,5                 | 1,192302             | 0,120394        | -17,403684                          |
| 12   | 6,0                 | 1,196767             | 0,124859        | -17,404082                          |
| 13   | 6,5                 | 1,203188             | 0,131280        | -17,404496                          |
| 14   | 7,0                 | 1,206112             | 0,134204        | -17,404890                          |
| 15   | 7,5                 | 1,208077             | 0,136169        | -17,405134                          |
| 16   | 8,0                 | 1,209048             | 0,137140        | -17,405204                          |
| 17   | 8,5                 | 1,211685             | 0,139777        | -17,405295                          |
| 18   | 9,0                 | 1,214329             | 0,142421        | -17,405486                          |
| 19   | 9,5                 | 1,211190             | 0,139282        | -17,405857                          |
| 20   | 10,0                | 1,203285             | 0,131377        | -17,406429                          |
| 21   | 10,5                | 1,203567             | 0,131659        | -17,407084                          |
| 22   | 11,0                | 1,205496             | 0,133588        | -17,407520                          |
| 23   | 11,5                | 1,198427             | 0,126519        | -17,407493                          |
| 24   | 12,0                | 1,199699             | 0,127791        | -17,406997                          |
| 25   | 12,5                | 1,201739             | 0,129831        | -17,406403                          |
| 26   | 13,0                | 1,201075             | 0,129167        | -17,406020                          |
| 27   | 13,5                | 1,196855             | 0,124947        | -17,406123                          |
| 28   | 14,0                | 1,197606             | 0,125698        | -17,406619                          |
| 29   | 14,5                | 1,198769             | 0,126861        | -17,407275                          |
| 30   | 15,0                | 1,198630             | 0,126722        | -17,407676                          |
| 31   | 15,5                | 1,195792             | 0,123884        | -17,407790                          |
| 32   | 16,0                | 1,189668             | 0,117760        | -17,407625                          |
| 33   | 16,5                | 1,188944             | 0,117036        | -17,407427                          |
| 34   | 17,0                | 1,192604             | 0,120696        | -17,407195                          |
| 35   | 17,5                | 1,198289             | 0,126381        | -17,407049                          |
| 36   | 18,0                | 1,203389             | 0,131481        | -17,407006                          |
| 37   | 18,5                | 1,206567             | 0,134659        | -17,406797                          |
| 38   | 19,0                | 1,211650             | 0,139742        | -17,406548                          |
| 39   | 19,5                | 1,218229             | 0,146321        | -17,406465                          |
| 40   | 20,0                | 1,224656             | 0,152748        | -17,406581                          |

|    |      |          |          |            |
|----|------|----------|----------|------------|
| 41 | 20,5 | 1,233900 | 0,161992 | -17,406861 |
| 42 | 21,0 | 1,244311 | 0,172403 | -17,407248 |
| 43 | 21,5 | 1,243807 | 0,171899 | -17,407751 |
| 44 | 22,0 | 1,244015 | 0,172107 | -17,408237 |
| 45 | 22,5 | 1,240479 | 0,168571 | -17,408601 |
| 46 | 23,0 | 1,236901 | 0,164993 | -17,408717 |
| 47 | 23,5 | 1,230679 | 0,158771 | -17,408753 |
| 48 | 24,0 | 1,219486 | 0,147578 | -17,408770 |
| 49 | 24,5 | 1,207859 | 0,135951 | -17,408839 |
| 50 | 25,0 | 1,191131 | 0,119223 | -17,408979 |
| 51 | 25,5 | 1,179162 | 0,107254 | -17,409119 |
| 52 | 26,0 | 1,168390 | 0,096482 | -17,409324 |
| 53 | 26,5 | 1,154872 | 0,082964 | -17,409474 |
| 54 | 27,0 | 1,140262 | 0,068354 | -17,409630 |
| 55 | 27,5 | 1,126238 | 0,054330 | -17,409777 |
| 56 | 28,0 | 1,114494 | 0,042586 | -17,409852 |
| 57 | 28,5 | 1,104300 | 0,032392 | -17,409932 |
| 58 | 29,0 | 1,094207 | 0,022299 | -17,409881 |
| 59 | 29,5 | 1,088635 | 0,016727 | -17,409729 |
| 60 | 30,0 | 1,085883 | 0,013975 | -17,409579 |
| 61 | 30,5 | 1,091325 | 0,019417 | -17,409497 |
| 62 | 31,0 | 1,100777 | 0,028869 | -17,409384 |
| 63 | 31,5 | 1,106062 | 0,034154 | -17,409203 |
| 64 | 32,0 | 1,117073 | 0,045165 | -17,409117 |
| 65 | 32,5 | 1,126049 | 0,054141 | -17,409146 |
| 66 | 33,0 | 1,136978 | 0,065070 | -17,409238 |
| 67 | 33,5 | 1,146399 | 0,074491 | -17,409511 |
| 68 | 34,0 | 1,153274 | 0,081366 | -17,409722 |
| 69 | 34,5 | 1,159690 | 0,087782 | -17,409861 |
| 70 | 35,0 | 1,170430 | 0,098522 | -17,410046 |
| 71 | 35,5 | 1,181156 | 0,109248 | -17,410187 |
| 72 | 36,0 | 1,192839 | 0,120931 | -17,410309 |
| 73 | 36,5 | 1,209551 | 0,137643 | -17,410443 |
| 74 | 37,0 | 1,220518 | 0,148610 | -17,410489 |
| 75 | 37,5 | 1,228190 | 0,156282 | -17,410651 |
| 76 | 38,0 | 1,235544 | 0,163636 | -17,410800 |
| 77 | 38,5 | 1,238644 | 0,166736 | -17,410953 |
| 78 | 39,0 | 1,239336 | 0,167428 | -17,411078 |
| 79 | 39,5 | 1,247892 | 0,175984 | -17,411225 |
| 80 | 40,0 | 1,255839 | 0,183931 | -17,411328 |
| 81 | 40,5 | 1,268629 | 0,196721 | -17,411333 |
| 82 | 41,0 | 1,283428 | 0,211520 | -17,411255 |
| 83 | 41,5 | 1,299434 | 0,227526 | -17,411085 |
| 84 | 42,0 | 1,321110 | 0,249202 | -17,411033 |



**Tabel E.10. Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion  $H^+$ ) dalam model M2-conductivity**

| <i>Step</i> | Waktu Simulasi (fs) | Jarak Ikatan O-H (Å) | Perpindahan (Å) | Energi x $10^4$ (kcal/mol) |
|-------------|---------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|
| 0           | 0,0                 | 1,001977             | 0,000000        | -5,868611                  |
| 1           | 0,5                 | 1,018357             | 0,016380        | -5,868697                  |
| 2           | 1,0                 | 1,042193             | 0,023836        | -5,868779                  |
| 3           | 1,5                 | 1,067210             | 0,025017        | -5,868824                  |
| 4           | 2,0                 | 1,101860             | 0,034650        | -5,868861                  |
| 5           | 2,5                 | 1,139935             | 0,038075        | -5,868858                  |
| 6           | 3,0                 | 1,174651             | 0,034716        | -5,868859                  |
| 7           | 3,5                 | 1,202955             | 0,028304        | -5,868922                  |
| 8           | 4,0                 | 1,236463             | 0,033508        | -5,869132                  |
| 9           | 4,5                 | 1,273205             | 0,036742        | -5,869418                  |
| 10          | 5,0                 | 1,307235             | 0,034030        | -5,869747                  |

**Tabel E.11. Hasil Perhitungan Perpindahan Proton (ion  $H^+$ ) dalam model M3-conductivity**

| <i>Step</i> | Waktu Simulasi (fs) | Jarak Ikatan N-H (Å) | Perpindahan (Å) | Energi x $10^4$ (kcal/mol) |
|-------------|---------------------|----------------------|-----------------|----------------------------|
| 0           | 0,0                 | 1,071908             | 0,000000        | -17,401196                 |
| 1           | 0,5                 | 1,090625             | 0,012934        | -17,401755                 |
| 2           | 1,0                 | 1,117698             | 0,026970        | -17,402482                 |
| 3           | 1,5                 | 1,154366             | 0,048904        | -17,402907                 |
| 4           | 2,0                 | 1,198093             | 0,070761        | -17,403122                 |
| 5           | 2,5                 | 1,247093             | 0,094628        | -17,403002                 |
| 6           | 3,0                 | 1,301566             | 0,120129        | -17,402785                 |

#### E.4 Perhitungan Halangan Potensial (Energi Aktivasi DFT) Transpor Proton dari Hasil Simulasi MD

##### a. Perhitungan Halangan Potensial ( $E_a^{DFT}$ ) terjadinya Transpor Proton dalam Air (M1)

Pada M1, simulasi *umbrella sampling* dilakukan pada waktu simulasi pada 12 – 33 *fs* dengan koordinat reaksi  $rc_{OH} = 1,229525 \text{ \AA} - 1,302573 \text{ \AA}$ .

##### PT1-M1:

Reaktan terjadi pada step 24:

$rc_{OH}$  pada ion hidronium PT1 = 1,229525  $\text{\AA}$  dengan energi sebesar  $-2,183767 \times 10^4 \text{ kcal/mol}$

Keadaan transisi terjadi pada step 27:

$rc_{OH}$  pada ion hidronium PT1 = 1,244911  $\text{\AA}$  dengan energi sebesar  $-2,183706 \times 10^4 \text{ kcal/mol}$

Produk terjadi pada step 33:

$rc_{OH}$  pada ion hidronium PT1 = 1,302573  $\text{\AA}$  dengan energi sebesar  $-2,184016 \times 10^4 \text{ kcal/mol}$

$$E_a^{DFT}_{PT1-M1} = E_{27} - E_{24} = -2,183706 \times 10^4 - (-2,184767 \times 10^4) = 0,000061 \times 10^4 \text{ kcal/mol} = 0,61 \text{ kcal/mol}$$

##### PT2-M1:

Reaktan terjadi pada step 136:

$rc_{OH}$  pada ion hidronium PT2 = 1,265998  $\text{\AA}$  dengan energi sebesar  $-2,184153 \times 10^4 \text{ kcal/mol}$

Keadaan transisi terjadi pada step 139:

$rc_{OH}$  pada ion hidronium PT2 = 1,298485  $\text{\AA}$  dengan energi sebesar  $-2,183956 \times 10^4 \text{ kcal/mol}$

Produk terjadi pada step 144:

$rc_{OH}$  pada ion hidronium PT2 = 1,353764  $\text{\AA}$  dengan energi sebesar  $-2,184173 \times 10^4 \text{ kcal/mol}$

$$Ea_{PT2-M1}^{DFT} = E_{139} - E_{136} = -2,183956 \times 10^4 - (-2,184153 \times 10^4) = 0,000191 \times 10^4 \text{ kcal/mol} = 1,91 \text{ kcal/mol}$$

**b. Perhitungan Halangan Potensial ( $E_a^{DFT}$ ) terjadinya Transpor Proton dalam Membran CS (M2)**

Pada M2, simulasi *umbrella sampling* dilakukan pada waktu simulasi pada 5,5 - 9,5 fs dengan koordinat reaksi  $rc_{OH} = 1,158291 \text{ \AA} - 1,314002 \text{ \AA}$ .

**PT-M2:**

Reaktan terjadi pada step 11:

$rc_{OH}$  pada ion hidronium = 1,158291 Å dengan energi sebesar  $-6,951038 \times 10^4 \text{ kcal/mol}$

Keadaan transisi terjadi pada step 14:

$rc_{OH}$  pada ion hidronium = 1,206160 Å dengan energi sebesar  $-6,950854 \times 10^4 \text{ kcal/mol}$

Produk terjadi pada step 19:

$rc_{OH}$  pada ion hidronium = 1,314002 Å dengan energi sebesar  $-6,951441 \times 10^4 \text{ kcal/mol}$

$$Ea_{PT-M2}^{DFT} = E_{14} - E_{11} = -6,950854 \times 10^4 - (-6,951038 \times 10^4) = 0,000184 \times 10^4 \text{ kcal/mol} = 1,84 \text{ kcal/mol}$$

**c. Perhitungan Halangan Potensial ( $E_a^{DFT}$ ) terjadinya Transpor Proton dalam Membran CS/PWA (M3)**

Pada M3, simulasi *umbrella sampling* dilakukan pada waktu simulasi pada 2 - 7 fs dengan koordinat reaksi  $rc_{OH} = 1,095289 \text{ \AA} - 1,318480 \text{ \AA}$ .

**PT-M3:**

Reaktan terjadi pada step 4:

$r_{\text{OH}}$  pada ion hidronium = 1,095289 Å dengan energi sebesar  $-17,403122 \times 10^4$  kcal/mol

Keadaan transisi terjadi pada step 7:

$r_{\text{OH}}$  pada ion hidronium = 1,170138 Å dengan energi sebesar  $-17,402678 \times 10^4$  kcal/mol

Produk terjadi pada step 14:

$r_{\text{OH}}$  pada ion hidronium = 1,318480 Å dengan energi sebesar  $-17,404890 \times 10^4$  kcal/mol

$$Ea_{PT-M3}^{DFT} = E_7 - E_4 = -17,402678 \times 10^4 - (-17,403122 \times 10^4) = 0,000444 \times 10^4 \text{ kcal/mol} = 4,44 \text{ kcal/mol}$$

## E.5 Perhitungan Nilai Konduktivitas Proton

Nilai Konduktivitas Proton dihitung dengan cara menghitung konduktivitas elektrik proton ( $\sigma$ ) menggunakan Pers. (2.16):

$$\sigma = \frac{e^2}{6tVkT} \left( \sum_i z_i^2 \langle \|R_i(t) - R_i(0)\|^2 \rangle \right)$$

Keterangan:

$$e = 1,602176487 \times 10^{-19} \text{ Coulombs} = 1,602176487 \times 10^{-19} \text{ Amphere second}$$

$$t = \text{waktu simulasi menyesuaikan waktu terjadinya transpor proton pada masing-masing model (fs), } 1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$$

$$V = (12,42 \times 12,42 \times 12,42) \text{ Å}^3 = 1915,864488 \text{ Å}^3 = 1,9154488 \times 10^{-7} \text{ m}^3$$

$$k = 1,3806504 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1,3806504 \times 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$T = 353 \text{ K}$$

$$z_i = 1$$

$\sigma = S \text{ cm}^{-1}$ , dimana 1 Siemens (S) =  $1 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^3 \cdot \text{A}^2$

**a. Perhitungan Konduktivitas Proton dalam Air/Ion Zundel (Model M1)**

Proton transpor pertama (PT1-M1) terjadi pada step 33, maka  $t = 16,5 \text{ fs} = 1,65 \times 10^{-14} \text{ s}$

$$(R_i(t) - R_i(0))^2 = 34,805976 \text{ \AA}^2 = 3,4806 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$\left( \sum_i z_i^2 \left\langle \|R_i(t) - R_i(0)\|^2 \right\rangle \right) = 1^2 \times 3,4806 \times 10^{-19} \text{ m}^2 = 3,4806 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

$$\sigma_{PT1-M1} = \frac{(1,602176487 \times 10^{-19} \text{ A.s})^2}{6 \times 1,65 \times 10^{-14} \text{ s} \times 1,9154488 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \times 1,3806504 \times 10^{23} \text{ kg.m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \times 353 \text{ K}} (3,4806 \times 10^{-19} \text{ m}^2)$$

$$\sigma_{PT1-M1} = 9665,317248 \text{ Sm}^{-1} = 96,65317248 \text{ Scm}^{-1}$$

Konduktivitas proton dari hasil transpor proton kedua/balik (PT2-M1) dari model M1 tidak diperhitungkan dalam penelitian ini, karena arahnya yg berlawanan dengan arah ke membran yang digunakan.

**b. Perhitungan Konduktivitas Proton dalam Fragmen CS yang Diwakili oleh Model M2-conductivity**

**PT-M2-conductivity:**

Transpor proton pada model M2-conductivity terjadi pada step 10, maka  $t = 5,0 \text{ fs} = 5,0 \times 10^{-15} \text{ s}$

$$(R_i(t) - R_i(0))^2 = 0,093182 \text{ \AA}^2 = 0,093182 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$\left( \sum_i z_i^2 \left\langle \|R_i(t) - R_i(0)\|^2 \right\rangle \right) = 1^2 \times 0,093182 \times 10^{-20} = 0,093182 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$\sigma_{M2-conductivity} = \frac{(1,602176487 \times 10^{-19} \text{ A.s})^2}{6 \times 5,0 \times 10^{-15} \text{ s} \times 1,9154488 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \times 1,3806504 \times 10^{23} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1} \times 353 \text{ K}} (0,093182 \times 10^{-20} \text{ m}^2)$$

$$\sigma_{M2-conductivity} = 85,390655 \text{ Sm}^{-1} = 0,853907 \text{ Scm}^{-1}$$

**c. Perhitungan Konduktivitas Proton dalam Fragmen CS/PWA yang Diwakili oleh Model M3-conductivity**

**PT-M3- conductivity:**

Transpor proton pada model M3-conductivity terjadi pada step 6, maka  $t = 3,0 \text{ fs} = 3,0 \times 10^{-15} \text{ s}$

$$(R_i(t) - R_i(0))^2 = 0,052743 \text{ \AA}^2 = 0,052743 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$\left( \sum_i z_i^2 \left\langle \|R_i(t) - R_i(0)\|^2 \right\rangle \right) = 1^2 \times 0,052743 \times 10^{-20} = 0,052743 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$\sigma_{M3-conductivity} = \frac{(1,602176487 \times 10^{-19} \text{ A.s})^2}{6 \times 3,0 \times 10^{-15} \text{ s} \times 1,9154488 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \times 1,3806504 \times 10^{23} \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}.\text{K}^{-1} \times 353 \text{ K}} (0,052743 \times 10^{-20} \text{ m}^2)$$

$$\sigma_{M3-conductivity} = 80,554192 \text{ Sm}^{-1} = 0,805542 \text{ Scm}^{-1}$$

**d. Perhitungan Konduktivitas Proton dalam Membran Komposit CS/PWA**

Nilai konduktivitas proton dalam model membran komposit CS/PWA diperoleh dari penjumlahan nilai konduktivitas proton pada model M2-conductivity dan M3-conductivity, yakni:

$$\begin{aligned}
\sigma_{CS/PWA} &= \sigma_{M2-conductivity} + \sigma_{M3-conductivity} \\
&= 0,853907 \text{ } Scm^{-1} + 0,805542 \text{ } Scm^{-1} \\
&= 1,659449 \text{ } Scm^{-1}
\end{aligned}$$

**e. Perhitungan Konduktivitas Proton dalam Model Membran Komposit CS/PWA untuk Sistem DMFC**

Nilai konduktivitas proton dalam model membran komposit CS/PWA untuk sistem DMFC diperoleh dari penjumlahan nilai konduktivitas proton pada model M1, M2-conductivity dan M3-conductivity, karena pada sistem ini pemodelan dimulai dengan tahapan mekanisme transpor proton dalam air sebelum ke membran. Berikut perhitungannya:

$$\begin{aligned}
\sigma_{CS/PWA-sistem-DMFC} &= \sigma_{M1} + \sigma_{M2-conductivity} + \sigma_{M3-conductivity} \\
&= 96,65317248 \text{ } Scm^{-1} + 0,853907 \text{ } Scm^{-1} + 0,805542 \text{ } Scm^{-1} \\
&= 98,312621 \text{ } Scm^{-1}
\end{aligned}$$

## BIODATA PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap Linda Windia Sundarti, dilahirkan di Malang pada tanggal 17 Februari 1988, merupakan anak tunggal dari pasangan Bapak Sutaji dan Ibu Kaseni (Alm.). Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD Negeri Jaticalang II Krian Sidoarjo (1994-2000). SMP Negeri 2 Krian Sidoarjo (2000-2003), SMA Negeri 1 Krian Sidoarjo (2003-2006). Penulis melanjutkan jenjang S1 di Jurusan Kimia FMIPA-

UNESA melalui jalur prestasi PMDK pada tahun 2006. Penulis pernah menjabat sebagai sekretaris dari organisasi Study Experiment Together (SET) dan pernah menjadi Asisten Dosen di Laboratorium Kimia Analitik di Jurusan KIMIA UNESA. Setelah menyelesaikan pendidikan S1, penulis juga pernah dipercaya melakukan penelitian di PT. Bayer Indonesia Cropscience untuk mengatasi limbah pabriknya (2009-2010). Penulis merupakan tenaga pengajar di Prodi DIII Komputer Grafis & Cetak dan S1 Desain Grafis di Institut Bisnis & Informatika Stikom Surabaya (2013-sekarang). Pada September 2013, penulis melanjutkan pendidikan Pascasarjana di Jurusan Kimia FMIPA ITS dengan Beasiswa Pascasarjana Dalam Negeri (BPPDN) Calon Dosen yang diberikan oleh Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi (DIKTI). Penulis tercatat sebagai mahasiswa S2 Kimia angkatan 2013 dengan NRP. 1413 201 029. Pada akhir masa studi, penulis melakukan penelitian dalam bidang Kimia Fisik dengan menggunakan metode Kimia Komputasi tentang model membran komposit untuk sistem DMFC dan perhitungan konduktivitas protonnya dengan bimbingan dari Drs. Lukman Atmaja, M.Si., Ph.D. (Jurusan Kimia ITS) dan Dr. I Gusti Made Sanjaya, M.Si. (Jurusan Kimia UNESA). Penulis merupakan mahasiswa S2 Kimia ITS pertama yang melakukan penelitian menggunakan metode Kimia Komputasi.

Email : lindawindia@gmail.com

Mobile: 081 217 3936 43



*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*